Beiträge zur Kenntnis der Mono- und Sesquiterpene.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Alfred Hahn

aus **Sommerfeld.**

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und **Hantzsch**.

Leipzig, den 14. Dezember 1909.

Der Procancellar.

Rohn.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

sage ich für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank.

Zu besonderem Danke bin ich auch

Herrn Privatdozent Dr. E. Deußen

verpflichtet, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir jederzeit in der liebenswürdigsten Weise Rat und Unterstützung zuteil werden ließ.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535715_0051

Inhalt.

Seite

I. Untersuchungen in der Monoterpenreihe: über Limonen und Carvon.

Allgemeiner Teil 11
Einleitung 11
Experimenteller Teil 15
A. Über Rechts-Limonen 15
1. Fraktionierte Wasserdampfdestillation von d-Limonen . . 15
2. Einwirkung von Natriummethylat auf d-Limonen-($\alpha + \beta$)-nitrosochlorid 17
3. Untersuchung der öligen Anteile: Über ein neues d-Carvoxim und dessen Benzoyläther 23
4. Verhalten von α- und β-d-Limonennitrosochlorid bei der Einwirkung von Natriummethylat 29
5. Über die Chlorwasserstoffabspaltung aus d-Limonen-($\alpha+\beta$)-nitrosochlorid mit Natriumäthylat 30
6. Einwirkung von Brom auf das bekannte Benzoylcarvoxim 31
a) Darstellung des L-d-Tetrabromcarvoximbenzoyläthers . 32
b) Darstellung des R-l-Tetrabromcarvoximbenzoyläthers . 33
c) Darstellung des i-Tetrabromcarvoximbenzoyläthers . . 34
7. Einwirkung von Brom auf das neue d-Benzoylcarvoxim vom Fp. 76—77° 35
B. Über Links-Limonen 36
1. Einwirkung von Natriummethylat auf l-Limonen-($\alpha + \beta$)-nitrosochlorid 37
2. Über ein neues l-Carvoxim und dessen Benzoyläther . . 37
3. Theoretische Betrachtungen in bezug auf die beiden neuen β-Carvoxime 40
C. Über Limonennitrolanilide 44
1. Einwirkung primärer, sekundärer und tertiärer Amine auf Limonennitrosochlorid 44
2. Über die Isolierung des den α- und β-Rechts-Limonen-nitrolaniliden zugrunde liegenden Carvoxims 46
3. Versuche, die Oximidogruppe der Limonennitrolanilide nachzuweisen 50
a) Benzoylierung des R-d-Limonen-α-nitrolanilides . . . 50
b) Benzoylierung des R-l-Limonen-β-nitrolanilides 51
c) Acetylierung des R-d-Limonen-α-nitrolanilides 52
d) Acetylierung des R-l-Limonen-β-nitrolanilides 53

Seite

4. Versuche, das R-d-Limonen-α-nitrolanilid zu reduzieren . 54
5. Darstellung zweier Limonennitrol-o-toluidide aus d-Limonennitrosochlorid 55

D. Inaktivierungsversuche einiger l-Carvonderivate 58
1. Inaktivierung des l-Carvoxims bei höherer Temperatur . 58
2. Inaktivierung des l-Hydrochlorcarvoxims bei höherer Temperatur 59
3. Beständigkeit des l-Benzoylcarvoxims bei höherer Temperatur 60
4. Beständigkeit des neu dargestellten l-Carvoximphtalyläthers bei höherer Temperatur 61
5. Darstellung des neuen i-Phtalylcarvoxims 63
6. Theoretische Betrachtungen 63
7. Darstellung des i-Carvoximacetyläthers 64

E. Über Rechts-Carvon 66
1. Fraktionierte Vakuumdestillation von chemisch reinem d-Carvon 66
2. Oximierung der einzelnen Fraktionen 67

II. Untersuchungen in der Sesquiterpenreihe: über Copaivabalsamöl (südamerikanisch).

A. Historische Übersicht 73
B. Eigene Versuche 75
1. Fraktionierte Destillation des Öles im Vakuum 75
2. Anlagerung von Nitrosylchlorid und Salpetrigsäureanhydrid an die einzelnen Fraktionen 77

Zusammenfassung 79

I. Untersuchungen in der Monoterpenreihe: über Limonen und Carvon.

Allgemeiner Teil.

Einleitung.

Die generell als „Terpene“ oder „Terpene und Kampferarten“ bezeichnete organische Körperklasse, welche heute nicht nur ein umfangreiches Spezialkapitel der Chemie darstellt, sondern auch den Mittelpunkt eines ausgedehnten und blühenden Zweiges der chemischen Industrie bildet, setzt sich aus komplizierten organischen Verbindungen zusammen, welche im Hinblick auf ihr chemisches Verhalten und ihre Konstitution viel eher den aliphatischen oder aromatischen Verbindungen einzureihen wären, als zu einer einheitlichen Körperklasse zusammengefaßt zu werden.

So stellen z. B. Myrcen und Linaloolen aliphatische Kohlenwasserstoffe, Geraniol und Linalool wichtige aliphatische Alkohole und Geranial und Zitronellal aliphatische Aldehyde dar, während einerseits Terpinolen und Limonen oder Carvon und Terpineol als hydrierte Benzolderivate aufzufassen sind und andrerseits Santalol und Caryophyllen nach den bis jetzt angestellten Untersuchungen in die Klasse der hydrierten Naphtalinderivate gehören.

Auch besteht die Körperklasse der Terpene nicht allein aus ungesättigten Verbindungen, welche sich durch ihr Additionsvermögen auszeichnen, sondern zu ihr gehören auch gesättigte Verbindungen, wie Kampfer, Borneol, Terpin, Cineol und andere, welche analog der üblichen Systematik von den ungesättigten Körpern auseinanderzuhalten wären.

Wie gesagt sind es nicht die chemischen Eigenschaften, welche die Zusammengehörigkeit der als „Terpene “bezeichneten Verbindungen bedingen, sondern die übereinstimmenden physikalischen und optischen Eigenschaften, wie auch der

Umstand, daß die Mehrzahl und die wichtigsten der Terpenverbindungen in der Pflanze gebildet werden und daß sie einen mehr oder weniger aromatischen Geruch besitzen, diese Eigenschaften sind es, welche außer Zweckmäßigkeitsgründen die einzelnen der aliphatischen und aromatischen Reihe angehörigen Verbindungen zu einer einheitlichen Körperklasse, den „Terpenen", vereinigt haben.

Eine wichtige chemische Eigenschaft, welche die meisten Terpenderivate im Gegensatz zu anderen organischen Verbindungen besitzen und gemeinsam haben, verdient jedoch hervorgehoben zu werden.

Nirgends in der Chemie kann man eine so leichte und mannigfaltige Umwandlung von Verbindungen in andere Körper beobachten, als gerade bei den Terpenen und ihren Derivaten.

Ohne heftige Reaktion und in verhältnismäßig kurzer Zeit gelingt es, Körper mit offener Kohlenstoffkette — also der Fettreihe angehörig — in Ringkörper bezw. Benzolderivate zu verwandeln. So liefert nach Bertram und Walbaum[1]) das Linalool, ein Alkohol der Fettreihe, bei der Einwirkung von Ameisensäure vom spez. Gewicht 1,22 Terpin und Dipenten. Ferner erhält man aus Linalool oder Geraniol bei mehrtägigem Schütteln mit 5% „iger Schwefelsäure nach Tiemann und Semmler[2]) fast quantitativ Terpinhydrat.

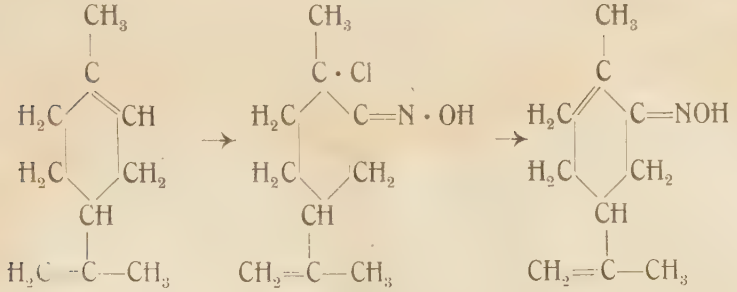
Auch Umwandlungen der aromatischen Terpene untereinander sind in großer Zahl bekannt.

So geben einige Terpenkohlenwasserstoffe wie Limonen und Pinen beim Erhitzen auf 250—270° Dipenten. Ferner bildet sich letzteres unter verchiedenen Bedingungen aus zahlreichen Verbindungen der Terpengruppe. Interessant ist auch der Übergang des Limonens in Carvon, von welchem in vorliegender Arbeit noch öfters die Rede sein wird.

Wenn man aus Limonennitrosochlorid mittels alkoholischem Kali Salzsäure abspaltet, so entsteht ein Oxim, welches — früher als Nitrosolimonen bezeichnet — von Goldschmidt[3]) als identisch erklärt wurde mit dem aus Carvon durch Oximieren

[1]) J. pr. Chem. N. F. **45,** 601 (1892).
[2]) Berl. Ber. **28,** 2137 (1895).
[3]) Berl. Ber. **18,** 1729 (1885) und Berl. Ber. **20,** 2071 (1887).

erhaltenen Carvoxim. Der Übergang des Limonennitrosochlorides in Carvoxim vollzieht sich nach folgenden Strukturformeln:



Limonen Limonennitrosochlorid Carvoxim.

Wie aus vorstehenden Formeln zu ersehen, geschieht die Abspaltung der Salzsäure unter Verschiebung der im Kern enthaltenen Doppelbindung. Die Doppelbindung $\Delta^{1,2}$ im Limonenmolekül geht in die Doppelbindung $\Delta^{1,6}$ über, wodurch ein Carvonderivat entsteht. Mit der Verschiebung der Doppelbindung geht zugleich Hand in Hand die Änderung der Drehungsrichtung:

Aus dem rechtsdrehenden Limonennitrosochlorid wird das linksdrehende Carvoxim, oder aus dem linksdrehenden Limonennitrosochlorid das rechtsdrehende Carvoxim.

Man gelangt also ohne große Schwierigkeit vom d-Limonen zum l-Carvoxim, oder, wenn man dieses noch mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, zum l-Carvon. Dieser Übergang des Limonens in Carvon ist schon seit einer Reihe von Jahren[1]) bekannt, während der umgekehrte Prozeß erst in letzter Zeit durchgeführt wurde. Zwar hatte Wallach[2]) schon 1893 die Umwandlung des Carvons in Dipenten = i-Limonen entdeckt, als er Natriumnitrit auf optisch aktives salzsaures Dihydrocarvylamin (aus Carvon dargestellt) einwirken ließ. Jedoch gelang es erst Tschugaeff[3]) (1900) mit Hilfe der Xanthogenatmethode die interessante Umwandlung des Carvons in aktives Limonen

[1]) Goldschmidt, Berl. Ber. **18,** 1729 (1885).
[2]) Ann. **275,** 110 (1893).
[3]) Berl. Ber. **33,** 735 (1900) und Chem. Centralblatt 1905, I, 93.

experimentell zu beweisen. Dieser Forscher erhielt aus dem d-Carvon das l-Limonen, das er durch Darstellung des Tetrabromides näher charakterisierte.

Derartige Umwandlungen der Terpene untereinander, wie sie soeben zu einem geringen Teil Erwähnung fanden, haben wesentlich zur Aufstellung von Konstitutionsformeln der Terpene beigetragen und werden gegenwärtig noch weiter mit Eifer und Erfolg studiert.

Experimenteller Teil.

A) Über Rechts-Limonen.

1. Fraktionierte Wasserdampfdestillation von d-Limonen.

Wie das Caryophyllen der Literatur trotz des ziemlich einheitlichen Siedepunktes 258—260° von Deußen und Lewinsohn[1]) in zwei Isomere zerlegt werden konnte, so versuchte ich, gleiches am d-Limonen durchzuführen, da auch dieser Kohlenwasserstoff gewissen Reagentien gegenüber ein Verhalten zeigt, welches die einheitliche Beschaffenheit des Limonens in Zweifel zu stellen schien. So gibt z. B. Limonen mit Nitrosylchlorid ein α- und β-Limonennitrosochlorid analog dem α- und β-Caryophyllennitrosochlorid.

Das von mir benutzte d-Limonen war aus Kümmelöl gewonnen und stammte von der Firma Schimmel & Co.. Es besaß folgende physikalischen Eigenschaften:

spez. Gewicht $d = 0{,}8437$ bei 21°

$\alpha_{10\ mm} = +99^{0}\ 48'$ bei 20°

$[\alpha]_D = +118{,}3^{0}$ bei 20°.

Dieses d-Limonen, das aus Kümmelöl dargestellt wird, zeigt im Vergleich zu synthetisch erhaltenem d-Limonen eine spezifisch geringere Rechtsdrehung[2]) als letzteres.

Synthetisches d-Limonen $[\alpha]_D = +125^{0}\ 36'$

d-Limonen aus Kümmelöl als Maximum $[\alpha]_D = +123^{0}\ 40'$.

Dieser Drehungsunterschied ist darauf zurückzuführen, daß das aus ätherischem Öl herausfraktionierte d-Limonen

---

[1]) Ann. **359**, 246, (1908).

[2]) Semmler, Die ätherischen Öle, II, p. 328.

oft geringe Mengen von Dipenten enthält, welch letzteres sich stets beim Erhitzen von Limonen bildet.[1])

Beim Caryophyllen erreichten Deußen und Lewinsohn die Trennung beider Kohlenwasserstoffe durch sorgfältiges Fraktionieren im Vakuum. Da aber das Limonen fast vollkommen zwischen 175° und 176° überdestilliert, konnte die Trennung der eventuell vorhandenen zwei Kohlenwasserstoffe mittels fraktionierter Destillation im Vakuum nicht herbeigeführt werden. Jedoch versuchte ich, das d-Limonen durch fraktionierte Wasserdampfdestillation zu zerlegen auf Grund der Überlegung, daß die bei 100° einen größeren Dampfdruck besitzenden Anteile früher übergehen, als diejenigen Kohlenwasserstoffe, die bei 100° einen geringeren Dampfdruck aufweisen.[2]) Bei diesen Operationen benutzte ich einen als Dephlegmator dienenden, birnenförmigen Destillieraufsatz, welcher durch einen leichten Luftstrom von außen abgekühlt wurde, um die Fraktionierung zu vervollkommnen.

Nach einmaliger Destillation von 1 kg d-Limonen mit Wasserdampf erhielt ich folgende Fraktionen:

Fraktion	Drehungswinkel	Menge	spez. Gewicht bei 20°
1	+ 98° 1′	ca 100 ccm	0,8419
2	+ 99° 35′	„ 120 „	0,8418
3	+100° 10′	„ 120 „	0,8422
4	+100° 15′	„ 140 „	0,8431
5	+100° 46′	„ 100 „	0,8436
6	+100° 55′	„ 120 „	0,8455
7	+100° 43′	„ 130 „	0,8456

Die einzelnen Fraktionen wurden wiederum mit Wasserdampf fraktioniert und nach dem Trocknen polarisiert. Gleich stark drehende Anteile wurden zusammengegossen. Auf diese Weise ergaben sich nach achtmaligem Destillieren folgende Fraktionen:

[1]) Wallach, Ann. **252**, 113 (1889) und Ann. **270**, 180 (1892).
[2]) Gildemeister-Hoffmann, p. 142.

Fraktion	Drehungswinkel	Menge
1	+93° 48′	ca. 90 ccm
2	+95° 43′	„ 80 „
3	+96° 54′	„ 150 „
4	+97° 36′	„ 120 „
5	+98° 9′	„ 80 „
6	+99° 36′	„ 100 „
7	+98° 58′	„ 60 „

Diese fraktionierten Wasserdampfdestillationen zeigen offenbar, daß das Drehungsvermögen des d-Limonens[1]) schon bei einer Temperatur von 100° vemindert wird. An diesem Verhalten des d-Limonens scheiterte auch dieser Versuch, das d-Limonen aus Kümmelöl zu zerlegen.

2. Einwirkung von Natriummethylat auf d-Limonen-($\alpha+\beta$)-nitrosochlorid.

Nach den Versuchen von Deussen[2]) und Klemm entsteht bei der Salzsäureabspaltung aus Caryophyllennitrosochlorid mittels methylalkoholischem Natrium ein wahrscheinlich hydratisiertes Nitrosocaryophyllen, während bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Caryophyllennitrosochlorid das normale Nitrosocaryophyllen resultiert. Diese verschiedene Wirkung beider Alkoholate an Monoterpennitrosochloriden[3]) und zwar zunächst an d-Limonennitrosochlorid zu studieren, war der Anlaß zu den folgenden Untersuchungen.[4])

Wenn man Natriummethylat auf d-Limonennitrosochlorid einwirken läßt, so entsteht das bekannte l-Carvoxim (Nitrosolimonen). Nebenher aber bildet sich in nicht geringer Menge ein gelb gefärbtes öliges Produkt. Diese Reaktion findet auch bei der Chlorwasserstoffabspaltung aus d-Limonennitrosochlorid mittels Natriumäthylats statt, wie weiter unten bewiesen werden

[1]) Wallach, Ann. **252**, 113 (1889).

[2]) Ann. **367** (1909). Näheres findet sich in der Inaug.-Diss. A. Klemm, Leipzig 1909.

[3]) Semmler, Die äther. Öle II, p. 369.

[4]) Vgl. Wallach: Terpene u. Kampfer, p. 306.

wird. Eine ähnliche nicht kristallisierende, ölige Substanz wird wahrscheinlich auch Goldschmidt[1]) erhalten haben, der zur Untersuchung der Löslichkeit der Carvoxime Linkscarvoxim aus d-Limonen über das Nitrosochlorid nach Wallachs Angaben[2]) darzustellen versuchte, aber auf Schwierigkeiten stieß, größere Mengen des gewünschten Präparates auf diesem Wege zu erhalten. — Auch schon Tilden,[3]) der das l-Carvoxim aus d-Limonennitrosochlorid zuerst darstellte, schien die geringe Ausbeute an festem Carvoxim beobachtet zu haben, wenn er angibt: „Um größere Mengen von l-Carvoxim zu erhalten, verwendet man das Nitrosochloridhesperiden (d. i. Limonennitrosochlorid), das durch Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt den gewünschten Körper bildet." Aus Limonennitrosochlorid, das aus Zitronenöl dargestellt war, erhielt Tilden[4]) bei der Behandlung mit alkoholischem Kali überhaupt kein festes Carvoxim.[5])

Darstellung des d-Limonennitrosochlorides.

Das d-Limonennitrosochlorid wurde genau nach Wallachs Angaben[6]) dargestellt; jedoch nicht in kleinen Portionen, sondern je 100 ccm d-Limonen wurden auf einmal in Angriff genommen und mit Hilfe eines Rührapparates[7]) folgendermaßen in das Nitrosochlorid verwandelt.

In das durch eine Kältemischung sehr gut gekühlte Gemenge von 100 ccm Limonen, 140 ccm Amylnitrit und 200 ccm Eisessig läßt man langsam eine Mischung von 120 ccm roher Salzsäure (d_{18} — 1,163) und 120 ccm Eisessig aus einem Tropftrichter hinzutropfen, dessen Abflußrohr sich in Schlangenform durch eine Kältemischung hindurchwindet. Die hinzutropfende Säure wird durch einen in dem Reaktionsgemisch schnell

[1]) Z. phys. Chem. **26,** 713 (1898).
[2]) Ann. **245,** 256—268 (1888); Ann. **246,** 226 (1888).
[3]) Jahres-Ber. 1877, 426 - 429.
[4]) Tilden, loc. cit.
[5]) Wallach, Ann. **245,** 256 (1888).
[6]) Ann. **252,** 106 (1889).
[7]) Derselbe war nach den Angaben von A. Klemm konstruiert; vgl. Diss. A. Klemm. Leipzig 1909.

rotierenden Rührer sofort verteilt, und so die Temperaturerhöhung an der Eintropfstelle vermieden. Die Ausbeute an Nitrosochlorid bleibt derjenigen, die Wallach[1]) angibt, nicht nach. Durchschnittlich lieferten 90 g Limonen 74 g Roh-Limonennitrosochlorid. Letzteres wurde zur Reinigung dreimal mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Es besaß nach dem Trocknen den Fp. 102—103°.

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Nitrosochlorid mit Natriummethylat geschieht folgendermaßen.

1 Mol. rein weißes d-Limonen-($\alpha+\beta$)-nitrosochlorid vom Fp. 102—103° trägt man in eine erkaltete Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Natrium in Holzgeist ein und erwärmt die Mischung auf dem Wasserbade. Bald beginnt lebhafte Reaktion unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und heftigem Aufsieden des Alkohols. Hierauf erhitzt man das Gemisch noch 20—30 Minuten am Rückflußkühler. Sodann versetzt man die erkaltete Lösung bis zur schwach sauren Reaktion mit Essigsäure. Schließlich nimmt man das unter Trübung der essigsauren Lösung ausgeschiedene ölige Produkt mit Äther auf, neutralisiert die überschüssige Essigsäure mit Pottasche und läßt die filtrierte ätherische Lösung nach Zusatz einiger ccm Methylalkohol verdunsten. Aus dem öligen Produkt, das nach Verdunsten des Äthers zurückbleibt, scheiden sich in der Kälte langsam Nadeln aus, die abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert den Fp. 72° haben. Sie stellen das bekannte l-Carvoxim[2]) vom Fp. 72° dar, wie die Elementaranalyse beweist.

0,1246 g Substanz lieferten 0,3308 g CO_2 und 0,1051 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{14} \cdot NOH$:		Gefunden:
C	72,73 %	72,41 %
H	9,09 %	9,44 %.

Über die Dauer des Erhitzens bei der Salzsäureabspaltung aus den Nitrosochloriden der Terpene findet man in der Literatur nirgends bestimmte Angaben. Wallach und Lorentz[3]) schreiben vor, daß man so lange erhitzt, bis alles Pinen-

[1]) Ann. **252,** 109 (1889).
[2]) Wallach, Ann. **245,** 256—268 (1888).
[3]) Ann. **268,** 198 (1892).

nitrosochlorid in die Reaktion eingetreten ist. Bei der Chlorwasserstoffabspaltung aus Dipentennitrosochlorid[1]) erhitzt man nach Wallach diesen Körper nur äußerst kurze Zeit mit Alkoholat im Gegensatz zu Limonennitrosochlorid, wobei etwas längeres Erhitzen erforderlich ist. Auf Grund zahlreicher variierter Versuche habe ich gefunden, daß man nach dem durch die starke Wärmetönung dieses Prozesses bedingten heftigen Aufsieden des Alkohols noch 20—30 Minuten am Rückflußkühler erhitzen muß, um die Reaktion vollständig zu gestalten. Längeres Kochen ist jedoch zu vermeiden, zumal dann, wenn es darauf ankommt, l-Carvoxim vom **Fp. 72°** zu erhalten, da andernfalls eine sekundäre Reaktion eintritt, von welcher weiter unten[2]) die Rede sein soll.

Vorversuche zur Charakterisierung der von l-Carvoxim abgetrennten Mutterlaugen.

Wenn man das braun gefärbte Öl, aus dem sich die Carvoximnadeln ausscheiden, durch Absaugen von letzteren getrennt hat und das Filtrat in der Kälte stehen läßt, so scheiden sich von neuem Nadeln aus, die wiederum abfiltriert, das bekannte l-Carvoxim vom Fp. 72° darstellen. Nach dreiwöchigem Stehen im Eisschranke setzte das Öl keine Kristalle mehr ab. Zur Untersuchung, ob eventuell noch geringe Mengen von l-Carvoxim im Öl enthalten waren, wurde eine ca. 10%ige Lösung des Öles in Äther polarisiert; es ergab sich eine Drehung von $\alpha_{10\,mm} = -1°15'$. Dieser Wert deutete auf die Anwesenheit von l-Carvoxim, das vielleicht durch die öligen Produkte am Auskristallisieren gehindert wurde. Ich impfte deshalb dem Öl einen l-Carvoximkristall ein und umgab es drei Tage lang mit einer Kältemischung. Nach dieser Zeit hatten sich wiederum reichlich Carvoximkristalle ausgeschieden, die abgesaugt wurden. Das ölige Filtrat wurde jetzt in 10%iger, ätherischer Lösung polarisiert, wobei es sich als vollkommen inaktiv erwies. Bei 25 mm Druck destillierte dieses Öl nahezu farblos zwischen 163—165° über, allerdings

[1]) Wallach, Ann. **245**, 168 (1888).
[2]) Vergl. S. 58—59.

unter Zurücklassung eines nicht geringen, schwarz gefärbten Zersetzungsproduktes. Von diesem Öl wurden zur Orientierung folgende Elementaranalysen ausgeführt.

0,1551 g Öl gaben 0,3910 g CO_2 und 0,1320 g H_2O
0,1500 g „ „ 0,3850 g CO_2 „ 0,1262 g H_2O
0,1246 g „ „ 9,00 ccm feuchtes Stickgas bei 18,5° und 755 mm Druck
0,1203 g „ „ 8,90 „ „ Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{14} \cdot NOH$:		Gefunden: I	II	III	IV
C	72,73 %	68,80	70,00	—	—
H	9,09 %	9,53	9,42	—	—
N	8,49 %	—	—	8,32	8,46

Trotz des zu niedrig gefundenen Kohlenstoffgehaltes weisen die vorstehenden Werte darauf hin, daß dieses Öl im wesentlichen aus einem Körper der summarischen Formel $C_{10} \cdot H_{15} \cdot NO$ bestand.

Bei den Versuchen, größere Mengen dieses Öles nach der oben angeführten Methode darzustellen, stellte sich jedoch bald heraus, daß die Abscheidung der Carvoximkristalle aus dem braun gefärbten Öl zu lange Zeit in Anspruch nahm, um größere Mengen inaktives Öl zu erhalten. Ich versuchte daher das in der ätherischen Lösung enthaltene Öl samt Carvoxim zur Reinigung im Vakuum zu destillieren. Dies geschah, wenigstens zu Anfang,[1]) mit erheblichem Verlust. Beispielsweise erhielt ich aus 110 g d-Limonennitrosochlorid 72 g eines öligen Produktes, welches im Vakuum destilliert nur 51 g hellgelbes Öl lieferte, während sich 21 g im Kolben unter Ammoniakentwicklung zersetzt hatten.

Um zu erforschen, ob sich das l-Carvoxim bei der Destillation vollständig oder zum Teil in das soeben beschriebene ölige Produkt umwandle, wurde reines l-Carvoxim vom Fp. 72° im Vakuum destilliert. Dieser Körper ging bei 13 mm Druck

[1]) Wie spätere Versuche bewiesen, ist die Zersetzung bedeutend geringer, wenn das in Äther gelöste Öl vor der Destillation mit einem Überschuß von Pottasche getrocknet wird.

zwischen 147—148° über und erstarrte schon im Ansatzrohr des Destillierkölbchens zu einer weißen Kristallmasse, ohne eine Spur Öl zu bilden. Nur im Destillierkolben waren geringe Mengen eines schwarz gefärbten Zersetzungsproduktes zurückgeblieben.

Man konnte also nun beides, das Öl samt dem in ihm enthaltenen l-Carvoxim überdestillieren, (ohne dadurch eine neue Reaktion einzuleiten) und auf diese Weise etwas rascher inaktives, d. h. von l-Carvoxim möglichst befreites Öl darstellen. Nach mühevollen, zeitraubenden Versuchen wurde die Zusammensetzung dieses Öles einwandfrei aufgeklärt.

Als ich, um den Siedepunkt dieses Öles zu bestimmen, ca. 30 g Öl, welches schon Kristalle abgesetzt hatte, aber immer noch ca. —4° in 50 %iger ätherischer Lösung drehte, im Vakuum fraktionierte, erhielt ich folgende Anteile.

Fraktion	Siedepunkt	Druck	Drehungswinkel	
1	138—141°	9 mm	—0° 51′	50 %ige ätherische Lösung im 1 dcm-Rohr.
2	141,5—143°	9 „	—1° 40′	
3	143—145°	9 „	—3° 30′	
4	145—146°	9 „	—5° 40′	

Vorstehende Tabelle zeigt, daß das wahrscheinlich inaktive oder rechtsdrehende Öl etwas niedriger siedet, als das l-Carvoxim, welches sich in der 3. und 4. Fraktion anreichert. Alle vier Fraktionen setzten in der Kälte noch Carvoximkristalle ab, die man absaugte. Das Filtrat der Fraktion 1 wurde hierauf polarisiert, wobei es sich als vollkommen inaktiv erwies. Auch die anderen drei Fraktionen zeigten nach dem Absaugen der in der Kälte ausgeschiedenen Kristalle eine geringere Drehung als vorher. Nachdem ich auf diese Weise ca. 15 g inaktives Öl dargestellt hatte, fraktionierte ich dieses Quantum im Vakuum. Hierzu folgende Tabelle.

Fraktion	Druck	Siedepunkt	Drehungswinkel		
1	10 mm	139—141,5	+23′	ca. 9 %ige	ätherische Lösung im 1 dcm-Rohr.
2	10 „	141,5—146	+1° 30′	ca. 28 %ige	
3	10 „	146—149	+25′	ca. 38 %ige	

Diese Destillation, bei welcher die früher beobachtete Linksdrehung des Öles in eine Rechtsdrehung umgeschlagen war, bewies deutlich genug, daß das Öl kein einheitlicher Körper sein konnte. Es setzt sich vielmehr, wie sogleich bewiesen werden wird, aus drei Bestandteilen zusammen.

3. Untersuchung der öligen Anteile: über ein neues Carvoxim und dessen Benzoyläther.

Die erste Fraktion[1]), welche dünnflüssig ist und starken Carvongeruch besitzt, ist in Natronlauge nur unvollkommen löslich. Es lag daher die Vermutung nahe, daß die 1. Fraktion zum Teil Carvon enthielt. Bei einer Stickstoffanalyse nach Dumas erhielt ich aus 0,1200 g Öl (1. Fraktion) 5,95 ccm feuchtes Stickgas (17,5° und 754 mm Druck).

Berechnet für $C_{10}H_{15} \cdot NO$:	Gefunden:
8,49% N	5,67% N.

Aus der Analyse kann man schließen, daß die 1. Fraktion aus einem Gemisch von Carvon[2]) (wahrscheinlich d-Carvon) und l-Carvoxim bestand. Daß nur wenig Carvoxim darin enthalten war, ließ sich dadurch nachweisen, daß dieses Öl (1. Frakt.) nach der Benzoylierung nur 1% Benzoyläther lieferte.

Die zweite und dritte Fraktion sind zähflüssiger als die erste und besitzen nur schwachen Carvongeruch. Sie enthalten zwei verschiedene Carvoxime, wie in folgender Weise exakt nachgewiesen werden konnte.

Nach Schotten-Baumann stellte ich durch Einwirkung von 1 Mol. Benzoylchorid auf eine Lösung von 1 Mol. Öl (der 2. oder 3. Fraktion) in warmer Natronlauge den Benzoyläther dar, saugte das erstarrte Rohprodukt ab und laugte es nach dem Trocknen einigemal mit verdünnter Natronlauge und zuletzt mit Wasser aus. Das nunmehr rein weiße und auf Ton getrocknete Reaktionsprodukt wurde zuerst aus heißem Ligroin, sodann aus Alkohol umkristallisiert. Nach Verdunsten des

[1]) Vergl. obige Tabelle.

[2]) Der Nachweis von Carvon mit Hydroxylamin gelang nicht, wahrscheinlich deshalb, weil die beigemengten N-haltigen Anteile das Ausfallen des Oxims verhinderten.

Alkohols hatten sich Kristalle ausgeschieden, die schon mit unbewaffnetem Auge als nicht einheitlich erkannt wurden. Es waren rechteckige Blättchen neben rosettenförmig gruppierten, glänzenden Nadeln wohl zu unterscheiden. Da die Kristalle ziemlich schön und groß herausgekommen waren, ließ sich die Trennung der verschiedenen Kristallindividuen durch bloßes Auslesen mit einer Pinzette herbeiführen. Die Blättchen stellten den bekannten Carvoximbenzoyläther vom Fp. 96° dar, den zuerst Goldschmidt[1]) aus l-Carvoxim und Benzoylchlorid (in ätherischer Lösung) erhielt. Die rosettenförmig gruppierten Nadeln besaßen nach dem Auslesen den unscharfen Schmelzpunkt 71—73°, erweichten aber schon bei 68—69°. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigten diese Nadeln den Schmelzpunkt 76—77°. In Alkohol, kaltem Petroläther, kaltem Ligroin, Äther, Benzol, Chloroform und Essigäther ist dieser Körper leicht löslich. Die Trennung der bei der Benzoylierung des Öles enthaltenen zwei Benzoyläther läßt sich mittels kalten Petroläthers herbeiführen, in welchem hauptsächlich das Benzoylprodukt vom Fp. 76—77° löslich ist, während der Benzoyläther vom Fp. 96° zum größten Teil ungelöst bleibt. Letzterer kristallisiert aus heißem Ligroin oder warmem Alkohol in drusenförmig angeordneten Blättchen oder Täfelchen, die oft mit den Kanten nach oben gerichtet sind und daher dem unbewaffneten Auge als Nadeln[2]) erscheinen.

Von dem analysenreinen Benzoyläther vom Fp. 76—77° wurden folgende Elementaranalysen ausgeführt.

0,1182 g Substanz gaben 0,3268 g CO_2 und 0,0758 g H_2O
0,1353 g „ „ 0,3789 g CO_2 „ 0,0863 g H_2O
0,1278 g „ „ 0,3544 g CO_2 „ 0,0822 g H_2O
0,1157 g „ „ 5,25 ccm feuchtes Stickgas bei 17° und 764 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{14} \cdot NO \cdot CO \cdot C_6H_5$:		Gefunden: I	II	III	IV
C	75,84%	75,40	76,38	75,63	—
H	7,06%	7,17	7,14	7,19	—
N	5,20%	—	—	—	5,27

[1]) Berl. Ber. **18**, 1729 (1885).
[2]) Goldschmidt, Berl. Ber. **18**, 1729 (1885).

Die Analysen weisen also auf den Benzoyläther eines mit $C_{10}H_{15} \cdot NO$ isomeren Carvoxims hin.

Das optische Drehungsvermögen dieses Benzoylcarvoxims vom Fp. 76—77° ist wie folgt.

$\alpha = +4^0\ 7'$ $\quad p = 3{,}091\ \%$
L (Benzol) $= 17{,}8094$ g $\quad d = 0{,}8844$
s $= 0{,}5680$ g $\quad l = 2$ dcm $\quad t = 16^0$
$[\alpha]_D = +75{,}27^0$.

Dieser neu dargestellte d-Carvoximbenzoyläther ist also ziemlich stark rechtsdrehend.

Die spezifische Rotation des bekannten l-Benzoylcarvoxims in Chloroformlösung hat schon Wallach[1]) bestimmt. Zum Vergleich mit dem neuen Benzoylprodukt wurde jedoch die spezifische Rotation des l-Benzoylcarvoxims (Fp. 96°) in Benzollösung bestimmt.

$\alpha = -1{,}0^0$ $\quad p = 5{,}142\ \%$
L (Benzol) $= 14{,}5914$ $\quad d = 0{,}8805$
s $= 0{,}7910$ g $\quad l = 2$ dcm $\quad t = 17^0$
$[\alpha]_D = -11{,}05^0$.

Dieser l-Carvoximbenzoyläther zeigt also im Vergleich zu dem neuen d-Benzoylprodukt eine verhältnismäßig schwache Drehung.

In Benzol verhält sich der d-Carvoximbenzoyläther (Fp. 76—77°) monomolekular, wie aus folgenden Daten zu ersehen ist.

Beckmannsche Gefriermethode.

Angewandte Menge Benzol L $= 17{,}8094$ g; K $= 51$.

0,0980 g Subst. gaben $\Delta_1 = 0{,}105^0$, entsprechen 267,3 Mol.-Gew.
0,2220 g „ „ $\Delta_2 = 0{,}238^0$, „ 267,1 „
0,3778 g „ „ $\Delta_3 = 0{,}391^0$, „ 276,7 „

Berechnet für $C_{10}H_{14} \cdot NO \cdot CO \cdot C_6H_5$: Mol.-Gew. $= 269$.

Der bekannte l-Carvoximbenzoyläther vom Fp. 96° ist in Benzollösung ebenfalls monomolekular, wie beistehende kryoskopischen Werte zeigen.

[1]) Ann. **252**, 149 (1889).

Angewandtes Benzol L = 22,0875 g; K = 51.

0,1290 g gaben $\Delta_1 = 0{,}115^0$, entsprechen 259 Mol.-Gew.
0,3190 g „ $\Delta_2 = 0{,}270^0$, „ 272,8 „

Berechnetes Mol.-Gew. = 269.

Verseifung der beiden Carvoximbenzoyläther.

Wenn man das bekannte l-Benzoyl-Carvoxim Fp. 96° mit alkoholischem Kali, wie folgt, verseift, so erhält man das bekannte l-Carvoxim vom 72° neben Kaliumbenzoat zurück.

2 g reines Benzoylprodukt vom Fp. 96° trägt man in eine Lösung von 0,42 g KOH (= 1 Mol.) in Alkohol ein und erhitzt das Reaktionsgemisch 20—25 Minuten am Rückflußkühler bis zum Sieden. Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit in kaltes Wasser, wobei sich das Oxim, falls die Flüssigkeit nur schwach alkalisch reagiert, kristallinisch abscheidet, während das gebildete Kaliumbenzoat in Lösung bleibt. Sodann wird der Kristallbrei abgesaugt und nach dem Trocknen aus Alkohol umkristallisiert. Die bei 72° schmelzenden Kristalle erwiesen sich als linksdrehend; sie stellen somit das l-Carvoxim dar.

Bei dieser Verseifung vermeidet man am besten ein Zuviel, wie auch ein Zuwenig an Kali, da andernfalls das durch Verseifung entstandene Oxim wegen seiner Löslichkeit in Basen nicht abscheiden würde, was für die Trennung von dem gebildeten Benzoat äußerst bequem ist.

Diese Verseifung verläuft nach angegebenem Verfahren sehr glatt. So gaben 2 g Benzoylprodukt 1,03 g Carvoxim und 0,7 g Benzoesäure.

In gleicher Weise wie soeben wurde auch der neue d-Carvoximbenzoyläther verseift.

0,5 g Benzoylcarvoxim Fp. 76—77° gaben nach der Verseifung mit alkoholischem Kali 0,21 g Oxim und 0,15 g Benzoesäure. Das Rohprodukt dieses neuen Oxims zeigte den unscharfen Schmelzpunkt 54—56°. Es ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien sehr leicht löslich, besonders in Alkohol, Äther und Benzol; auch wird es sowohl von Laugen wie von verdünnten Säuren gelöst. Aus verdünntem

Alkohol kommt es in atlasglänzenden, langgestreckten Täfelchen heraus, die zweimal aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert bei 57—58° schmolzen.

Von diesem Körper wurden folgende Verbrennungen ausgeführt:

0,1263 g Substanz gaben 0,3359 g CO_2 und 0,1052 g H_2O
0,1191 g „ „ 8,5 ccm Stickstoff bei 19° und 764,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{15} \cdot NO$:	Gefunden: I	II
C	72,73%	72,53	
H	9,09%	9,32	
N	8,49%		8,22.

Zur weiteren Untersuchung bestimmte ich die spezifische Rotation dieses Oxims in Benzollösung, da die alkoholische Lösung der Carvoxime zu diesem Zweck wenig geeignet ist.[1])

$\alpha = +1{,}533°$ $p = 1{,}2755\%$
L (Benzol) = 13,2204 g $d = 0{,}8903$
s = 0,1712 g $l = 2$ dcm $t = 19{,}5°$
$[\alpha]_D = +68{,}27°$.

Zum Vergleich wurde ebenfalls die spezifische Rotation von l-Carvoxim Fr. 72° in Benzollösung bestimmt.

$\alpha = -6° 7'$ $p = 8{,}384\%$
L (Benzol) = 16,7026 g $d = 0{,}8852$
s = 1,5285 g $l = 2$ dcm $t = 18°$
$[\alpha]_D = -41{,}20°$.

Das Molekulargewicht dieses d-Carvoxims wurde nach der Beckmannschen Gefriermethode ermittelt.

A. Benzol.

Menge des Lösungsmittels L = 13,5234 g; K = 51.

0,0558 g gaben $\Delta_1 = 0{,}086°$, entsprechen 244,7 Mol.-Gew.
0,1052 g „ $\Delta_2 = 0{,}158°$, „ 251,7 „
0,1775 g „ $\Delta_3 = 0{,}248°$, „ 269,9 „

[1]) Goldschmidt, Z. phys. Chem. **26**, 103 (1898).

B. Eisessig.

Angewandte Menge L = 13,042 g; K = 39.

0,0495 g gaben $\Delta_1 = 0{,}087°$, entsprechen 169,5 Mol.-Gew.
0,0981 g „ $\Delta_2 = 0{,}169°$, „ 173,6 „

Berechnetes Mol.-Gew. = 165.

Zum Vergleich wurde das Molekulargewicht von l-Carvoxim vom Fp. 72° bestimmt.

A. Benzol.

Angewandtes Benzol L = 14,5200 g; K = 51.

0,0427 g gaben $\Delta_1 = 0{,}067°$, entsprechen 223,9 Mol.-Gew.
0,0707 g „ $\Delta_2 = 0{,}110°$, „ 225,8 „
0,1229 g „ $\Delta_3 = 0{,}180°$, „ 239,9 „

In Eisessig fand Wallach[1]) die einfache Molekulargröße. In Eisessig gelöst zeigen beide Oxime monomolekulares Verhalten, während man in Benzollösung Mittelwerte zwischen dem einfachen und doppelten Molekulargewichte fand. Nach Beckmann stimmt das Gesagte mit dem Verhalten der Oximidoverbindungen überein, zu denen man auch die obigen Oxime zu rechnen hat.

Das bei 57—58° schmelzende Carvoxim ist ein ungesättigter Körper. Bromeisessig wird sofort entfärbt.

Dieser Körper scheint identisch zu sein mit demjenigen Oxim, welches Wallach[2]) aus einem Keton $C_{10}H_{14} \cdot O$ dargestellt hatte, welch letzteres durch Oxydation eines im Eukalyptusöl enthaltenen Alkohols $C_{10}H_{15} \cdot OH$ enstanden war. Wallach gibt zur Charakterisierung dieses Oxims an, daß es im Gegensatz zu Pinocarvoxim (Fp. 98°) bedeutend niedriger schmilzt als dieses und in allen organischen Solventien sehr leicht löslich ist; daß ferner ein genauer Schmelzpunkt wegen des Mangels an einem geeigneten Kristallisationsmittel bis jetzt noch nicht festgestellt werden konnte. Alle diese Eigenschaften stimmen mit denen des soeben beschriebenen d-Carvoxims gut überein. Nur der von Wallach angegebene

[1]) Ann. **246,** 231 (1888) und v. Baeyer, Ann. **245,** 103 (1888).
[2]) Ann. **346,** 230—231 (1905).

Siedepunkt (140° bei 20 mm Druck) fällt nicht mit dem Siedepunkt des neuen Carvoxims (141—145° bei 10 mm) zusammen. Letzeres würde wahrscheinlich auch bei niedrigerer Temperatur übergehen, wenn es von dem höher siedenden l-Carvoxim, welches diese Siedepunktserhöhung verursacht, vollkommen befreit würde.

4. Verhalten von α- und β-d-Limonennitrosochlorid bei der Einwirkung von Natriummethylat.

Während man bisher die Carvoxime vom Fp. 72° und Fp. 58° resp. die entsprechenden Carvoximbenzoyläther aus einem Öl dargestellt hatte, das durch Chlorwasserstoffabspaltung aus einem Gemisch von d-Limonen-(α + β)-nitrosochlorid gewonnen war, wurden nunmehr auch Versuche angestellt, α- und β-Limonennitrosochlorid getrennt in Carvoxime resp. deren Benzoyläther überzuführen. Zu diesem Zwecke stellte ich α- und β-Limonennitrosochlorid nach dem bekannten Wallachschen Verfahren[1]) dar.

Das gereinigte α-Produkt vom Fp. 103° lieferte bei der Chlorwasserstoffabspaltung mit Natriummethylat nach obigem Verfahren neben dem bekannten l-Carvoxim vom Fp. 72° ein Öl, das bei 25 mm Druck zwischen 163 und 165° mit gelblicher Farbe überging. Dieses Öl war linksdrehend und setzte in der Kälte ebenfalls noch Carvoximkristalle ab. Als diese abgesaugt wurden, erwies sich dieses Öl als schwach rechtsdrehend und reagierte mit Benzoylchlorid unter Bildung der zwei beschriebenen Carvoximbenzoyläther vom Fp. 96 und Fp. 76—77°.

Aus β-Limonennitrosochlorid Fp. 104—105° erhielt man bei der Chlorwasserstoffabspaltung mit Natriummethylat außer den l-Carvoximkristallen ebenfalls ein Öl, das bei 162,5—165° unter 24 mm Druck überging. Auch aus diesem Öl konnten wiederum beide Carvoximbenzoyläther vom Fp. 96° und 76—77° dargestellt werden.

Man kann also auf Grund dieser Versuche und der im 3. und 4. Teil dargelegten Ergebnisse folgende Zusammenfassung machen:

[1]) Ann. **252**, 109 (1889); Ann. **336**, 43 (1904).

α- sowie β-d-Limonennitrosochlorid geben bei der Chlorwasserstoffabspaltung mit Natriummethylat die gleichen Carvoxime, von denen das linksdrehende als α-Carvoxim Fp. 72° und das rechtsdrehende als β-Carvoxim Fp. 57—58° bezeichnet werden möge.

Ein analoges, übereinstimmendes Verhalten des α- und β-Limonennitrosochlorides hatte Wallach[1]) schon bei der Darstellung der Limonennitrolamine beobachtet.

5. Über die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus d-Limonennitrosochlorid mit Natriumäthylat.

Von Interesse war es, zu untersuchen, wie der Salzsäureabspaltungsprozeß bei Natriumäthylat vor sich gehen würde. Zu diesem Zwecke ließ ich analog früheren Versuchen Natriumäthylat auf Limonennitrosochlorid einwirken. Hierbei erhielt ich neben l-Carvoxim ebenfalls ein Öl, welches nach dem Ausscheiden der Carvoximkristalle in der Kälte nur schwach linksdrehend war. Dieses Öl fraktionierte ich wie bisher im Vakuum, wobei sich folgende Fraktionen ergaben.

Fraktion	Druck	Siedetemperatur
1	10 mm	139,5—142°
2	10 „	142 —144°
3	10 „	144 —147°

Die einzelnen Anteile schieden nach mehrtägigem Stehen in der Kälte wiederum Carvoximkristalle ab. Selbige wurden abfiltriert und die verschiedenen Filtrate in ätherischer Lösung polarisiert.

Fraktion	Drehungswinkel	
1	+ 4° 20′ ca. 38%ige	ätherische Lösung im 1 dcm-Rohr
2	+ 3° 50′ ca. 40%ige	
3	— 15′ ca. 50%ige	

Aus Fraktion 1 konnte bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann nur wenig festes Benzoylprodukt erhalten werden,

[1]) Ann. **252**, 113—123 (1889); Ann. **270**, 180—188 (1892).

dagegen lieferten die zweite und dritte Fraktion gute Ausbeuten an Benzoyläther und zwar bildete sich in beiden Fällen sowohl der bei 96° schmelzende α-Carvoximbenzoyläther, als auch der bei 76—77° schmelzende β-Carvoximbenzoyläther.

Hiermit war der Beweis erbracht, daß nicht nur bei der Salzsäureabspaltung mit Natriummethylat, sondern auch bei der Salzsäureabspaltung mit Natriumäthylat aus d-Limonennitrosochlorid beide Carvoxime entstehen und zwar wiederum das α-Carvoxim Fp. 72° in bedeutend überwiegender Menge und das β-Carvoxim Fp. 58° in sehr geringer Ausbeute.

Auch das inaktive, respektive schwach linksdrehende Öl entsteht in ziemlich entsprechender Menge wie bei der Salzsäureabspaltung mit Methylat.

Aus 136 g d-Limonen-(α + β)-nitrosochlorid erhielt ich nach dem Ausäthern 93 g öliges Produkt, das im Vakuum destilliert 82,5 g hellgelbes Öl lieferte.

Diese 82,5 g schieden in der Kälte ca. 54 g festes Carvoxim ab, sodaß gegen 28 g schwach linksdrehendes Öl übrigblieben, also ca. 34% schwach linksdrehendes Öl und ca. 65% festes l-Carvoxim.[1])

6. Einwirkung von Brom auf das bekannte Benzoylcarvoxim vom Fp. 96°.

Das bekannte α-Benzoylcarvoxim vom Fp. 96° wie auch das neue β-Benzoylcarvoxim Fp. 77° sind ungesättigte Verbindungen. Beide vermögen Bromeisessig zu entfärben.

Das α-Benzoylcarvoxim enthält wie das entsprechende α-Carvoxim zwei Doppelbindungen. Es muß daher imstande sein, 4 Atome Brom anzulagern. Das β-Benzoylcarvoxim würde bei der gleichen Anzahl Doppelbindungen ein analoges Verhalten zeigen.

Zum Studium dieser Vorgänge stellte ich folgende Versuche an.

---

[1]) Vergleiche hierzu Seite 21.

a) Darstellung des L-r-Tetrabromcarvoximbenzoyläthers.[1])

1,68 g l-Benzoylcarvoxim Fp. 96° wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und zu der klaren mit Eiswasser abzukühlenden Flüssigkeit allmählich unter Umschütteln eine Bromeisessiglösung aus einer Bürette hinzugefügt. 36 ccm Bromeisessig (1 ccm = 0,05 g Br. enthaltend) wurden rasch entfärbt, während die letzten 4 ccm erst nach öfterem Umschütteln in Reaktion traten. Die bromierte Flüssigkeit wurde nach $^1/_2$ stündigem Stehen in Eiswasser gegossen, wobei sich im Augenblick ein weißer, voluminöser Niederschlag abschied. Nachdem sich dieser zusammengeballt hatte, wurde er an der Saugpumpe abfiltriert, mehrmals mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Aus den angewandten 1,68 g Benzoyläther erhielt ich 3,5 g Rohprodukt. Dieser Ausbeute angemessen mußte zweifellos ein Tetrabromid vorliegen, welches eine theoretische Ausbeute von 3,68 g verlangt. Ein Dibromid dagegen konnte theoretisch nur in einer Menge von 2,68 g gebildet werden. Das trockene Rohprodukt wurde zweimal aus einem heißen Gemisch von Benzol und Ligroin umkristallisiert, wobei man sternförmig angeordnete Blättchen erhielt, die bei **135—136°** zunächst wasserklar schmolzen, sodann aber unter Aufschäumen sich zersetzten. In Benzol, Äther, Aceton und Essigäther sind diese Kristalle leicht löslich, während Petroläther, Alkohol und Methylalkohol erst in der Wärme Lösung herbeiführen.

Von dem analysenreinen Material wurden folgende Brombestimmungen ausgeführt.

0,1239 g Substanz gaben 0,1576 g AgBr
0,1395 g „ „ 0,1789 g AgBr.

Berechnet für:

$C_{10}H_{14} \cdot Br_2 \cdot NO \cdot CO \cdot C_6H_5$;	$C_{10}H_{14} \cdot Br_4 \cdot NO \cdot CO \cdot C_6H_5$.
37,30% Br	54,33% Br.

Gefunden:	I	II
	54,13	54,57.

[1]) Das entsprechende Carvoxim hatten schon Tilden und Shenstone bromiert. Sie erhielten dabei ein „halbkristallinisches" Dibromid, das sie nicht näher charakterisierten. Jahres-Ber. 1877, 429.

Die erhaltenen Werte stimmen gut auf einen Tetrabromcarvoximbenzoyläther.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die spezifische Drehung in Benzol bestimmt.

$\alpha = +4^0\,48'$ $\quad p = 9{,}9375\,\%$

L (Benzol) = 17,0222 g $\quad d = 0{,}92984$

s = 1,8782 g $\quad l = 2$ dcm $\quad t = 18{,}5^0$

$[\alpha]_D = +\mathbf{25{,}97}^0$.

Wie die vorstehenden Werte zeigen, ist dieses neue Benzoyltetrabromcarvoxim entgegengesetzt drehend als das Benzoylcarvoxim, aus dem es erhalten wurde.

Mit dem Verschwinden der Doppelbindungen ist merkwürdigerweise eine Änderung der Drehungsrichtung eingetreten.

Aus dem l-Benzoylcarvoxim $[\alpha]_D = -11{,}04^0$ entsteht also durch Bromieren ein stärker aber entgegengesetzt drehendes d-Benzoyltetrabromcarvoxim.

Wie weitere Versuche ergaben, erhält man auch beim Bromieren mit Bromtetrachlorkohlenstoff das beschriebene Tetrabromid, welches aber auf diese Weise zunächst als zähe durchsichtige Masse beim Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffes zurückbleibt und erst beim Verreiben mit warmem Alkohol zu einem weißen Kristallpulver erstarrt.

b) Darstellung des R-l-Tetrabromcarvoximbenzoyläthers.

Genau wie im vorhergehenden beschrieben, stellte ich mit einer bekannten Bromeisessiglösung den R-l-Tetrabromcarvoximbenzoyläther aus d-Benzoylcarvoxim Fp. 96° dar. Hierbei wurde ebenfalls die für vier Atome Brom berechnete Menge Bromeisessig entfärbt. Das durch Auswaschen mit Wasser und Umkristallisieren aus heißem Ligroinbenzol gereinigte Tetrabromid, welches bei dieser Darstellung ebenfalls in ca. 95 %iger Ausbeute entstand, schmolz bei **135—136°**. Außer dem gleichen Schmelzpunkt besaß es auch die gleiche Löslichkeit und die gleiche Kristallform wie das aus l-Benzoylcarvoxim gewonnene Tetrabromid. In Benzollösung erwies es sich jedoch als linksdrehend, wie folgende Daten zeigen.

$\alpha = -1{,}3^0$ $\quad p = 5{,}6233\ \%$

L (Benzol) $= 8{,}3227$ g $\quad d = 0{,}9063$

$s = 0{,}4559$ g $\quad t = 18^0 \quad l = 1$ dcm

$$[\alpha]_D = -25{,}51^0.$$

Das neu dargestellte R-l-Benzoyltetrabromcarvoxim ist also entgegengesetzt drehend, wie das Benzoylcarvoxim, aus dem es gewonnen wurde; ferner dreht es ebensoviel nach links, wie das entsprechende L-d-Tetrabromid nach rechts.

Die beiden neu dargestellten Tetrabromcarvoximbenzoyläther besitzen also gleich starkes aber entgegengesetztes Rotationsvermögen, sie verhalten sich daher zu einander wie die entsprechenden Benzoylcarvoxime und sind wie diese optische Antipoden.

c) Darstellung des i-Tetrabromcarvoximbenzoyläthers.

Das i-Benzoyltetrabromcarvoxim ist wie die meisten inaktiven Carvonderivate auf zweierlei Weise darstellbar.

Man kann einerseits das i-Benzoylcarvoxim Fp. 105° bromieren und erhält so das i-Tetrabromid, oder man mischt andrerseits gleiche Teile d- und l-Tetrabromcarvoximbenzoyläther vom Fp. 135–136°, wobei ebenfalls das entsprechende i-Tetrabromid resultiert.

Da ich die aktiven Tetrabromide in genügender Menge dargestellt hatte, mischte ich von der d- sowie von der l-Modifikation je 0,50 g zusammen und bestimmte den Schmelzpunkt. Er lag bei 126–127°. In ca. 5 %iger Benzollösung erwies sich das Gemisch als inaktiv und kam aus heißem Ligroinbenzol in sternförmigen Kristallen heraus, die bei 138° schmolzen.[1]) Sie stellen zweifellos den i-Tetrabromcarvoximbenzoyläther dar.

In Benzol ist dieser Körper etwas schwerer löslich als seine aktiven Komponenten.

[1]) Die anfangs wasserhelle Schmelze wurde nach kurzer Zeit unter Aufschäumen stark gebräunt.

7. Einwirkung von Brom auf das neue d-β-Benzoylcarvoxim vom Fp. 76—77°.

Nach dem auf Seite 32 beschriebenen Verfahren ließ ich eine bekannte Bromeisessiglösung zu einer Auflösung von 0,1680 g d-β-Benzoylcarvoxim in 5 ccm Eisessig hinzufließen. Die letzten ccm der für 4 Atome Brom berechneten Menge Bromeisessiglösung wurden analog den früheren Bromierungen erst nach öfterem Umschütteln entfärbt. Nach beendeter Reaktion wurde die schwach gelb-grün gefärbte Lösung in Eiswasser gegossen, wobei eine milchige Trübung entstand. Da nach längerem Stehen keine Klärung unter Abscheidung eines abfiltrierbaren Niederschlages entstanden war, ätherte ich diese essigsaure Lösung aus. Nach Verdunsten des Äthers blieb eine zähe Masse zurück, die zwar in Alkohol löslich war, bis jetzt aber nicht in kristallinischer Form erhalten werden konnte.

Es blieb daher noch zweifelhaft, ob ein Di- oder ein Tetrabromid entstanden war. Bromwasserstoff war bei der Bromierung nicht entwickelt worden. Aus diesem Grunde ist wohl anzunehmen, daß die hinzugefügten 4 Atome Brom zwei Doppelbindungen abgesättigt haben, daß also das d-β-Benzoylcarvoxim ebenfalls 2 Doppelbindungen im Molekül enthält wie das entsprechende α-Benzoylcarvoxim.

B. Über Links-Limonen.

Da d- und l-Limonen optische Antipoden sind und desgleichen die entsprechenden Nitrosochloride, stellte ich Versuche an, vom l-Limonen ausgehend, die dem neuen d-β-Carvoxim isomere l-β-Verbindung darzustellen. Daß nach dieser Richtung der Stoff nicht erschöpfend behandelt werden konnte, lag an dem hohen Preis des Ausgangsmaterials.[1])

Zur Verarbeitung gelangten 500 g Links-Limonen, welches von der Firma „Schimmel & Cie." bezogen war.

Dieses Öl besaß folgende physikalische Eigenschaften:

Siedepunkt: 174—176° bei 752 mm Druck
spez. Gewicht $d = 0{,}8465$ bei 16,5°
$\alpha_{10\,mm} = -96°\ 50'$ bei 18°,
hieraus $[\alpha]_D = -114{,}0°$.

Für eine alkoholische Lösung beobachtete ich folgende spezifische Drehung:

$\alpha = -17{,}10°$ $\quad p = 9{,}9635\,\%$
L (Alkohol) = 14,6884 g $\quad d = 0{,}7954$
s = 1,6254 g $\quad l = 2$ dcm $\quad t = 19°$
$[\alpha]_D = -107{,}89°$.[2])

Außer den vorstehenden physikalischen Konstanten legt ferner eine fraktionierte Destillation Zeugnis ab von der Reinheit des bezogenen l-Limonens.

Fraktion	Druck	Siedepunkt	Menge	Drehungswinkel im 1 dcm-Rohr
1	750 mm	174 —174,5	220 ccm	—94° 56′
2	„	174,5—176	340 ccm	—96° 2′
3	„	176 —177,5	15 ccm	—97° 12′

[1]) 500 g = 30 M.
[2]) Wallach, Ann. **246**, 222 (1888).

Aus diesem l-Limonen wurde in der bekannten Weise durch Anlagerung von Nitrosylchlorid l-Limonennitrosochlorid gewonnen, das durch wiederholtes Auswaschen mit Alkohol gereinigt wurde.

In vollkommen rein weißem Zustande Fp. 103—104° besaß es in Chloroformlösung die spezifische Drehung

$\alpha = 18{,}21°$ $p = 4{,}6373\,\%$
L (Chloroform) = 31,4997 g $d = 1{,}4594$
$s = 1{,}5318$ g $l = 1$ dcm $t = 20°$
$[\alpha]_D = -269{,}1°$[1]).

1. Einwirkung von Natriummethylat auf l-Limonen ($\alpha + \beta$)-nitrosochlorid.

Aus dem l-Limonen-($\alpha + \beta$)-nitrosochlorid Fp. 103—104° wurde mit Natriummethylat genau wie bei den früheren analogen Versuchen Chlorwasserstoff abgespalten, wobei neben d-Carvoxim ein Öl resultierte, welches der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen wurde. — Auch dieses Öl war nicht einheitlich, sondern enthielt drei verschiedene Bestandteile: ein dünnflüssiges, stark nach Kümmel riechendes, linksdrehendes Öl (wahrscheinlich l-Carvon), zweitens ein neues linksdrehendes Carvoxim und drittens das bekannte d-Carvoxim Fp. 72°.

Nach dem Absaugen der ausgeschiedenen Carvoximkristalle war das optische Verhalten der einzelnen Fraktionen folgendes.

Fraktion	Druck	Siedepunkt	Drehungswinkel	
1	11 mm	140—141	— 1° 10′	ca. 50%ige ätherische Lösung im 1 dcm-Rohr
2	11 „	141—145	— 50′	
3	12 „	146 - 150	+ 1° 30′	

2. Über ein neues l-Carvoxim und dessen Benzoyläther.

Als ich mich überzeugt hatte, daß die vorstehenden drei Fraktionen auch nach längerem Stehen in der Kälte keine Kristalle weiter ausschieden, wurden die einzelnen Anteile

[1]) Wallach, Ann. **246**, 222 (1888).

nach Schotten-Baumann benzoyliert, wobei zwei verschiedene Produkte resultierten. Mittels kalten Petroläthers und zuletzt durch fraktionierte Kristallisation aus verdünntem Alkohol gelang es, beide Körper zu trennen. Es wurde auf diese Weise ein leicht löslicher Benzoyläther vom Fp. 75—76,5° gewonnen und ein schwerer löslicher bekannter Benzoyläther vom Fp. 96°, welch letzterer nach rechts drehte und aus d-Carvoxim und Benzoylchlorid leicht erhältlich ist.

Der neue bei 75— 76,5° schmelzende Körper wurde jedoch erst nach wiederholtem Umkristallisieren des ohnehin schon knappen Rohmateriales, das anfangs bei 60—65° schmolz, rein erhalten vom Fp. **76—77°**. Eine noch etwas verunreinigte Probe vom Fp. 71—72° wurde in Benzoyllösung polarisiert. Man erhielt beistehende Daten:

$\alpha = -32'$ $\quad p = 0{,}915\,\%$
L (Benzol) = 17,6620 g $\quad d = 0{,}8520$ g
s = 0,1631 g $\quad l = 1$ dcm. $\quad t = 20{,}5°$
$[\alpha]_D = -68{,}41°$.

Das reine Produkt, welches glasglänzende, sternförmig gruppierte Nadeln vom Fp. 76—77° bildete, besaß in Benzollösung die spezifische Drehung:

$\alpha = -1°28'$ $\quad p = 2{,}2990\,\%$
L (Benzol) = 8,6641 g $\quad d = 0{,}8670$
s = 0,2039 g $\quad l = 1$ dcm $\quad t = 19°$
$[\alpha]_D = -\mathbf{73{,}58}°$.

Letzterer $[\alpha]_D$-Wert von $-73{,}58°$, der bei etwas mehr Material zweifellos zunehmen würde, korrespondiert mit der in einem früheren Teil ermittelten spezifischen Rotation des neuen d-β-Carvoximbenzoyläthers von $+ 75{,}27°$.

Der soeben beschriebene, linksdrehende Körper möge daher als l-β-Carvoximbenzoyläther bezeichnet werden.

Um beide Carvoximbenzoyläther auf ihre chemische und optische Zusammengehörigkeit näher zu untersuchen, wurden gleiche Teile (je 0,023 g) des l- und d-β-Benzoylcarvoxims gemischt und alsdann der Schmelzpunkt bestimmt. Das Gemisch schmolz zwischen 53 und 55°. Ein Teil des Gemisches wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und bildete

viereckige Tafeln, die bei 55—56° schmolzen. Wegen Mangels an Material konnte die optische Drehung nicht bestimmt werden.

Es ist wohl als ziemlich sicher anzunehmen, daß dieser bei 55—56° schmelzende Körper einen inaktiven Carvoximbenzoyläther darstellt, welcher durch Mischen gleicher Teile des l- und d-β-Carvoximbenzoyläthers entsteht, eine Reaktion, welche Übereinstimmung zeigt mit der Bildung des i-Benzoylcarvoxims vom Fp. 105—106° aus l- und d-Benzoylcarvoxim vom Fp. 96°. Allerdings liegt in bezug auf die letztgenannten Körper der Schmelzpunkt der inaktiven Verbindung höher[1]) als der Fp. der aktiven Komponenten, während der oben erwähnte i-Benzoyläther vom Fp. 55—56° niedriger schmilzt als die entsprechenden aktiven Körper, eine Erscheinung, die nichts Auffallendes hat.

Verseifung des neuen l-β-Benzoylcarvoxims vom Fp. 76—77°.

Der bei 76—77° schmelzende l-Carvoximbenzoyläther wurde analog früheren Versuchen mit der berechneten Menge alkoholischem Kali verseift. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen, wobei sich ein anfangs bei 40—50° schmelzendes Produkt ausschied, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den Fp. 56—57° aufwies. Dieser Schmelzpunkt, die außerordentlich große Löslichkeit in allen organischen Solventien, wie auch die Kristallform des Körpers deuteten auf das aus dem d-Limonen darstellbare d-β-Carvoxim Fp. 58° hin. Als man aber eine schwachprozentige Alkohollösung polarisierte, war eine deutliche Linksdrehung zu beobachten, ein Zeichen, daß man jedenfalls in diesem Produkt den optischen Antipoden zu dem d-β-Carvoxim zu vermuten habe, welcher mit Ausnahme der Drehungsrichtung dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften besitzt wie der letztgenannte Körper.

Genau wie der oben genannte Carvoximbenzoyläther vom Fp. 76—77° wurde auch der durch Mischen der aktiven

[1]) Vergleich hierzu die α- und β-Carvylamine: Aschan, „Chemie der alicykl. Verb.“, p. 805.

Komponenten dargestellte i-β-Carvoximbenzoyläther Fp. 55—56° verseift.

Man erhielt hierbei sehr wenig eines bei 38° (?) schmelzenden Körpers, welcher wohl als ein i-Carvoxim aufzufassen ist, und der außer durch Verseifung aller Voraussicht nach auch durch Mischen gleicher Teile von l- und d-β-Carvoxim vom Fp. 58° entsteht.

Aus den soeben angegebenen Tatsachen und auf Grund der in einem früheren Teil dargelegten Beobachtungen läßt sich folgende Zusammenfassung aufstellen.

d-Limonen-α-nitrosochlorid reagiert sowohl mit Natriummethylat wie auch mit -äthylat unter Bildung:

eines l-α-Carvoxims Fp. 72° in guter Ausbeute,
und eines d-β-Carvoxims Fp. 58° in geringer Ausbeute.

Genau so verhält sich d-Limonen-β-nitrosochlorid.

l-Limonen-α-nitrosochlorid reagiert mit Natrium-methylat wie auch -äthylat unter Bildung:

eines d-α-Carvoxims Fp. 72° in guter Ausbeute,
und eines l-β-Carvoxims Fp. 58° in geringer Ausbeute.

Die α-Carvoxime geben beim Mischen i-α-Carvoxim Fp. 93°, beim Benzoylieren α-Benzoylcarvoxim Fp. 96°.

Die aktiven β-Carvoxime racemisieren sich unter gleichen Bedingungen zu i-β-Carvoxim Fp. 38° (?) und geben Benzoylcarvoxime vom Fp. 77°

Zur näheren Erläuterung seien in nachfolgender Tabelle sämtliche Carvoxime, ihre Acetyl-, Benzoyl- und Phtalyläther[1]) angeführt.

3. Theoretische Betrachtungen in bezug auf die beiden neu dargestellten β-Carvoxime.

Die experimentellen Untersuchungen ergaben, daß die beiden β-Carvoxime und deren Benzoyläther in gleicher Weise optische Antipoden sind wie die α-Carvoxime, denn die β-Carvoxime zeigen nach den bis jetzt angestellten Untersuchungen ebenfalls völlige Übereinstimmung in ihrem physi-

[1]) Neu dargestellt, vergl. Seite 61—62.

Ausgangsmaterial	Carvoxim	Acetylcarvoxim	Benzoylcarvoxim	Phtalylcarvoxim
d-Limonennitrosochlorid minus HCl, oder l-Carvon + $NH_2 \cdot OH$	l-α-Carvoxim,[1]) Fp. 72° $[\alpha]_D = -39{,}34°$ (Alkohol)	l-α-Acetylcarvoxim[2]) (gelbliches Öl)	l-α-Benzoylcarvoxim,[3]) Fp. 96° $[\alpha]_D = -11{,}04°$ (Benzol)	l-α-Phtalylcarvoxim,[4]) Fp. 121° $[\alpha]_D = -80{,}26°$
d-Limonennitrosochlorid minus HCl	neues d-β-Carvoxim, Fp. 57–58° $[\alpha]_D = +68{,}3$ (Benzol)	–	neues d-β-Benzoylcarvoxim, Fp. 76—77° $[\alpha]_D = +75{,}3°$ (Benzol)	—
l-Limonennitrosochlorid minus HCl oder d-Carvon + $NH_2 \cdot OH$	d-α-Carvoxim,[5]) Fp. 72° $[\alpha]_D = +39{,}7$ (Alkohol)	d-α-Acetylcarvoxim (gelbliches Öl)	d-α-Benzoylcarvoxim, Fp. 96° $[\alpha]_D = +26{,}47°$ (Chloroform)	—
l-Limonennitrosochlorid minus HCl	l-β-Carvoxim, Fp. 57—58°	—	l-β-Benzoylcarvoxim, Fp. 76–77° $[\alpha]_D = -73{,}584°$ (Benzol)	—
Dipentennitrosochlorid minus HCl oder d-Carvoxim + l-Carvoxim gemischt	inaktives Carvoxim[6]) (α-Produkt), Fp. 93°	i-Acetylcarvoxim, Fp. 56°	i-Benzoylcarvoxim, Fp. 105—106°	i-Phtalylcarvoxim, Fp. 130°
Inaktives Hydrochlorcarvoxim minus HCl	Isocarvoxim[7]) (inaktiv), Fp. 142–143°	—	Benzoylisocarvoxim (inaktiv), Fp. 112°	—
Pinocarvon + NH_2OH (Isocarvon)	Pinocarvoxim[8]) (inaktiv), Fp. 98°	—	—	—
Eucarvon + NH_2OH	Eucarvoxim (inaktiv),[9]) Fp. 106°	—	—	—

[1]) Goldschmidt u. Kisser, Berl. Ber. **20**, 2071 (1887).
[2]) Goldschmidt u. Zürrer, Berl. Ber. **17**, 2073 (1884).
[3]) Goldschmidt u. Zürrer, Berl. Ber. **18**a, 1729 (1885).
[4]) Vgl. S. 61 dieser Arbeit.
[5]) Wallach, Ann. **246**, 227 (1888).
[6]) Goldschmidt, Berl. Ber. **20**, 2071 (1887) und Wallach, Ann. **246**, 277 (1888).
[7]) Goldschmidt, l. c.
[8]) Wallach, Ann. **277**, 150 (1893); **279**, 387 (1893).
[9]) v. Baeyer, Berl. Berl. **27**, 812 (1894).

kalischen und dem bis jetzt bekannten chemischen Verhalten, das beste Kriterium für optische Antipoden.

Sie besitzen:

1. gleich starkes, aber entgegengesetztes Rotationsvermögen,
2. den gleichen Schmelzpunkt,
3. die gleiche Löslichkeit,
4. die gleiche Kristallform, und
5. in gewissen Punkten gleiches chemisches Verhalten.

Mit der Tatsache, daß die β-Carvoxime wie auch ihre Benzoyläther unter sich optische Antipoden sind, ist zugleich auch die Art der Isomerie zwischen dem l- und d-β-Carvoxim oder ihren Benzoyläthern bekannt. Zweifellos ist in diesem Falle Stereoisomerie und zwar optische Isomerie (= Spiegelbildisomerie) anzunehmen. Die beiden β-Carvoxime verhalten sich also zu einander wie die α-Carvoxime oder wie die Linksweinsäure zur Rechtsweinsäure und geben wie diese beim Mischen eine entsprechende racemische Verbindung: das i-β-Carvoxim.

Nun fragt es sich aber noch, wie ist die Isomerie zwischen den α-Carvoximen einerseits und den β-Carvoximen andrerseits zu erklären?

Mit Hilfe des bis jetzt von den Carvoximen durch Versuche und Reaktionen gewonnenen Beweismateriales kann wohl kaum ein sicherer Schluß in bezug auf die Art der Isomerie gezogen werden.

Optische Isomerie kann wegen den durchaus verschiedenen physikalischen und optischen Eigenschaften der α- und β-Carvoxime nicht vorliegen. Wohl ist aber denkbar, daß geometrische Isomerie, wie sie zwischen den α- und β-Carvylaminen[1]) oder den α- und β-Limonennitrosochloriden[2]) besteht, die Zusammengehörigkeit der α- und β-Carvoxime resp. ihrer Benzoyläther bedingt.

Schreibt man den α-Carvoximen die im allgemeinen beständigere Trans-Form

$$\begin{matrix} R—C \\ \| \\ N \cdot OH \end{matrix}$$

[1]) Aschan, Chem. d. alicykl. Verb., p. 804.

[2]) Wallach, Ann. **252**, 106 (1889) und Ann. **270**, 184 (1892).

zu, so ergibt sich für die β-Carvoxime die weniger beständige Cis-form

$$\begin{matrix} R—C \\ \| \\ HO \cdot N \end{matrix}$$

Der bei geometrisch isomeren Körpern experimentell bewiesene Übergang der Cis- in die Transverbindung oder der umgekehrte Prozeß konnte jedoch weder bei den α- und β-Carvoximen, noch bei den α- und β-Limonennitrosochloriden bis jetzt beobachtet werden.

Die Bildung von zwei verschiedenen Reaktionsprodukten bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Limonennitrosochlorid läßt sich übrigens ganz gut mit der Bildung der α- und β-Limonennitrolamine bei der Umsetzung des Limonennitrosochlorides mit organischen Basen in Parallele setzen.

Das bisher unbekannte d- und l-β-Carvoxim scheint also einen dem Limonennitrol-β-anilid entsprechenden Körper darzustellen.

C. Über Limonennitrolamine.

1. Einwirkung primärer, sekundärer und tertiärer Amine auf d-Limonennitrosochlorid.

Die Carvoxime sowohl als auch die Limonennitrolamine entstehen durch Umsetzung des Limonennitrosochlorides mit Basen. Läßt man auf das Nitrosochlorid starke Basen wie Natriumalkoholat einwirken, so wird Chlorwasserstoff abgespalten unter Bildung von Carvoxim, während schwache Basen wie z. B. Anilin nur Chlor abspalten und so die Nitrolamine[1]) liefern:

$$C_{10}H_{16} \cdot NOCl + C_2H_5 \cdot ONa = C_{10}H_{14} \cdot NOH + NaCl + C_2H_5 \cdot OH$$

und

$$C_{10}H_{16} \cdot NO\boxed{Cl} + \boxed{\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH_2 \end{matrix}}\boxed{H} = C_{10}H_{16}\begin{matrix} NO \\ NH \cdot C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$$

Dieses Gesetz läßt sich nicht allein vom Limonen aufstellen, sondern gilt auch im allgemeinen von anderen Terpenen.

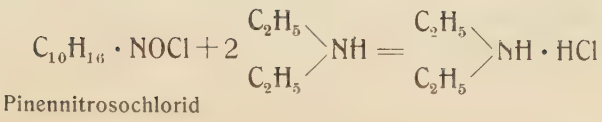
Beispielsweise gibt Pinennitrosochlorid mit schwachen Basen wie z. B. Benzylamin und Piperidin die entsprechenden Nitrolamine, mit stärkeren Basen jedoch wie mit Diäthylamin[2]) Nitrosopinen.

Den Mechanismus dieser Reaktionen kann man sich dadurch erklären, daß auch hierbei zunächst den Nitrolaminen ähnliche Körper zur Bildung gelangen, die aber schon im statu nascendi von dem stark basischen sekundären Amin oder dem Alkoholat zu einem Nitrosokörper verseift werden, wie folgende Gleichungen zeigen:

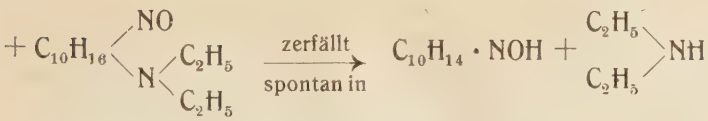
---

[1]) Wallach, Ann. **252**, 113 (1889) und Ann. **270**, 180 (1892).
[2]) Wallach, Ann. **268**, 216 (1892).

I.

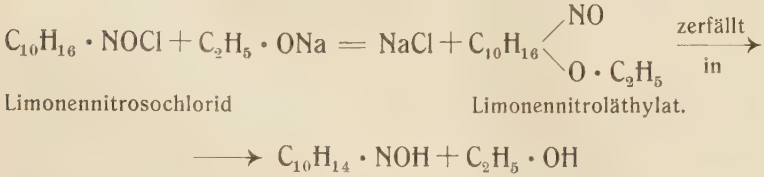


Pinennitrosochlorid



Pinennitroldiäthylamin — Isonitrosopinen.

II.

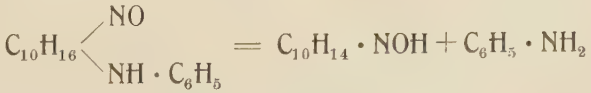


Limonennitrosochlorid — Limonennitroläthylat.

Ähnliche, wie die soeben angeführten, theoretischen Zwischenprodukte stellen auch die anderen Nitrolamine dar, z. B. Limonennitrolanilid, denn auch sie können verhältnismäßig leicht in die entsprechenden Nitrosokörper übergeführt werden.

So zerfällt z. B. nach Wallach α-Limonennitrolanilid beim Erhitzen auf 130—140° in Anilin und ein „carvoximhaltiges Produkt“,[1]) Pinennitrolamine beim Erhitzen auf 160—180° in die entsprechenden primären Basen und Nitrosopinen.[2]) Letzteres entsteht bei diesen Reaktionen allerdings als polymere Modifikation.

Diese Spaltungen vollziehen sich nach Wallach,[3]) wie folgende Gleichung zeigt:



Limonennitrolanilid — Carvoxim.

[1]) Ann. **270,** 186 (1892).
[2]) Wallach, Ann. **245,** 251 (1888) und Ann. **268,** 216 (1892).
[3]) Ann. **270,** 186 (1892).

Ob beim Erhitzen des α-Limonennitrolanilides tatsächlich ein Carvoxim entsteht, hat Wallach noch nicht sicher nachgewiesen. Das Vorhandensein eines carvoximhaltigen Produktes schloß dieser Forscher nur daraus, daß sich beim Erwärmen des Kolbenrückstandes mit verdünnter Schwefelsäure ein deutlicher Carvolgeruch bemerkbar machte. Etwas anders verhält sich nach Wallach das β-Limonennitrolanilid beim Erhitzen im Ölbad. Zwar bildete sich hierbei auch Anilin, aber nebenher entwickelte sich ein deutlicher Isonitrilgeruch.

2. Über die Isolierung des dem α- und β-Rechts-Limonennitrolanilid zugrunde liegenden Carvoxims.

Diese Versuche mit α- und β-Limonennitrolanilid von neuem anzustellen, hatte für mich besonderes Interesse.

Erstens hielt ich es für zweckdienlich zu erforschen, ob α- und β-Anilid tatsächlich beim Erhitzen in verschiedene Produkte zerfallen und ob das von Wallach als „carvoximhaltiges Produkt" bezeichnete Residium des α-Anilides das Carvoxim als solches enthalte oder eine polymere Modifikation desselben darstelle; ferner ob es als d- oder l- oder gar als i-Carvoxim vorzufinden sei. — Zweitens hoffte ich auf Grund der in vorstehenden Zeilen entwickelten Theorie und des von Wallach beobachteten Unterschiedes, der sich beim Erhitzen des α- und β-Anilides zu erkennen gibt, aus dem R-d-Limonen-α-nitrolanilid das l-α-Carvoxim und aus dem R-l-Limonen-β-nitrolanilid das d-β-Carvoxim zu erhalten.

I.

Zunächst erhitzte ich genau nach Wallachs Vorschrift[4]) im luftverdünnten Raum (15 mm Druck) 10 g ganz reines R-d-Limonen-α-nitrolanilid, das durch Umsetzung[5]) des d-Limonennitrosochlorides mit Anilin dargestellt worden war, im Ölbad auf 140°. Nach ca. 15 Minuten destillierte ziemlich rasch ein hellgelb gefärbtes Öl über, welches als Anilin charakterisiert wurde. Als nichts mehr überging,

[4]) Ann. **270**, 184 (1892).
[5]) Wallach, loc. cit.

unterbrach ich die Destillation. Im Kolben war ein stark zersetzter und geschwärzter Körper zurückgeblieben, den ich durch Umkristallisieren aus allen möglichen Lösungsmitteln nicht zu reinigen vermochte.

Um wenigstens eine Eigenschaft des evtl. gebildeten Carvoxims zu erforschen, versuchte ich eine schwach prozentige alkoholische Lösung dieses braun gefärbten Produktes zu polarisieren. Allein auch dies war unmöglich, da einerseits schon bei wenig konzentrierter Lösung Undurchlässigkeit für den polarisierten Lichtstrahl eintrat, andrerseits bei weiterer Verdünnung mit Alkohol bis zur Durchlässigkeit ein zu geringer Prozentgehalt der Lösung entstand, um bei einem ohnehin nicht stark drehenden Körper eine ablesbare Drehung beobachten zu können.

Dieser Versuch bestätigte also die Beobachtungen Wallachs, jedoch führte er nicht zu dem gewünschten Resultat.

Ich versuchte daher durch Verseifung mit Alkali das α-Limonennitrolanilid in Carvoxim und Anilin zu zerlegen.

Zu diesem Zweck löste ich in 20 ccm Alkohol 5 g Ätzkali auf und fügte zu der klaren Flüssigkeit 5 g reines α-Anilid. Nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler wurde das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein flockiger Niederschlag abschied. Dieser wurde abfiltriert und betrug nach dem Trocknen genau 4,8 g. Die durch Umkristallisieren aus Alkohol erhaltenen Tafeln schmolzen bei 112°. Das α-Limonennitrolanilid war also vollkommen unverseift geblieben.

Die Beständigkeit des Limonennitrolanilides gegen Basen dokumentiert sich ferner dadurch, daß diese Anilide auch nach fünfstündigem Kochen mit der zehnfachen Menge alkoholischem Kali oder nach achtstündigem Erhitzen mit einer hochprozentigen Lösung von Natriumalkoholat vollkommen unverseift blieben. Selbst nach vierstündigem Kochen dieser Anilide mit Natriumamylat (Kp. 145—150°) hatte keine Verseifung stattgefunden.

Durch Verseifen mit konz. HCl oder verdünnter H_2SO_4 gelangte man auch zu keinem positiven Resultat. Mit konz. Salzsäure kurze Zeit erhitzt, liefert sowohl das α- als auch

das β-Anilid ein oben schwimmendes, intensiv grün gefärbtes Öl, welches bald in eine braune harzige Masse übergeht.

Als letzten Versuch, aus dem Anilid das zugrunde liegende Carvoxim zu isolieren, schlug ich folgendes Verfahren mit Erfolg ein.

20 g absolut reines d-Limonen-α-nitrolanilid wurden unter 12 mm Druck im Ölbad auf 140° erhitzt. Nach 15 Minuten destillierte ein hellgelb gefärbtes Öl über und zwar bei 79—85°. Als man das Ölbad ungefähr 20 Minuten lang auf 140° gehalten hatte, steigerte man dessen Temperatur auf 160°, wobei das Thermometer des Destillierkölbchens rasch auf 135° stieg, bei welcher Temperatur ein zähflüssiges Öl überging, das in einer zweiten Vorlage aufgefangen wurde. Die Temperatur im Kölbchen stieg andauernd. Als das Thermometer 138° anzeigte, wechselte man die Vorlage. Es ging alsdann von 138—145° ein hellgelb gefärbtes Öl über, das schon im Ansatzrohr des Destillierkölbchens blätterige Kristalle abschied. Die Destillation wurde unterbrochen, als ein braun gefärbtes Öl überzugehen begann. Die erhaltenen 3 Fraktionen wurden mehrere Stunden hindurch in eine Kältemischung gebracht, wobei auch die 2. Fraktion Kristalle ausschied. Die erste Fraktion war flüssig geblieben und erwies sich, in Alkohol gelöst, als vollkommen inaktiv. Sie bestand zweifellos nur aus Anilin. Die Kristalle, die sich aus der 2. und 3. Fraktion ausgeschieden hatten, wurden abgesaugt und getrennt aus Alkohol umkristallisiert. Beide Körper schmolzen in reinem Zustande bei 72—73° und besaßen gleiches Aussehen. In Benzollösung zeigten sie eine deutliche Linksdrehung und gaben beim Benzoylieren den gleichen Carvoximbenzoyläther vom Fp. 96°.

Dieser Versuch lehrt also, daß das R-d-Limonen-α-nitrolanilid beim Erhitzen in Anilin und l-α-Carvoxim Fp. 72° zerfällt nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}\begin{matrix}NO\\ \diagdown\\ NH\cdot C_6H_5\end{matrix} = C_{10}H_{14}\cdot NOH + C_6H_5\cdot NH_2$$

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß das l-Carvoxim hierbei nicht als polymere Modifikation entsteht, wie z. B. das Nitrosopinen beim Erhitzen des Pinennitrolbenzylamins.

II.

Um das Verhalten des R-l-Limonen-β-nitrolanilides unter ähnlichen Bedingungen zu studieren, stellte man obigen Versuch etwas variiert auch mit diesem Anilid an.

15 g β-Anilid Fp. 153°, welches ich mit dem α-Anilid zugleich dargestellt hatte,[1]) wurden 15 Minuten lang im Paraffinbad auf ca. 145° erhitzt und zwar unter 4 mm Druck. Zwischen 70 und 80° ging alsbald ein hellgelbes, dünnflüssiges Öl über. Bei weiterem Erhitzen auf 150° und zuletzt auf 170° stieg das Thermometer des Kölbchens ziemlich rasch auf 120°, von welcher Temperatur an das Destillat in einer zweiten Vorlage aufgefangen wurde. Bei 128—130° destillierte ein äußerst zähflüssiges Öl über (3. Fraktion), welches in der Vorlage zu Kristallblättchen erstarrte. Alle drei Fraktionen besaßen mehr oder weniger deutlichen Isonitrilgeruch, der aber schon durch Spuren von Isonitril hervorgebracht werden kann. Jedenfalls spielt das evtl. gebildete (Phenyl-) Isonitril bei dieser Reaktion eine nur untergeordnete Rolle.

Von Bedeutung ist aber, daß in den aus der 3. Fraktion ausgeschiedenen Kristallen l-α-Carvoxim vorlag, welches neben Anilin auch in der 1. und 2. Fraktion nachgewiesen werden konnte.

Beim Erhitzen des β-Anilides vollzieht sich die Spaltung ebenfalls nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}\begin{matrix}NO\\ \diagdown\\ \diagup\\ NH\cdot C_6H_5\end{matrix} = C_{10}H_{14}\cdot NOH + C_6H_5\cdot NH_2.$$

Rechtslimonen-α-nitrolanilid und Rechtslimonen-β-nitrolanilid verhalten sich demnach beim Erhitzen im wesentlichen gleich:

Beide zerfallen in l-Carvoxim Fp. 72° und Anilin.[2]) Es ist wohl anzunehmen, daß sich einerseits die übrigen R-Limonennitrolamine beim Erhitzen analog verhalten und daß andrerseits die L-Limonennitrolamine in Anilin und d-Carvoxim Fp. 72° gespalten werden.

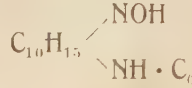
---

[1]) Wallach, Ann. **270,** 180 (1892).

[2]) Vergleiche hierzu das auf Seite 45 Gesagte.

3. Versuche, die Oximidogruppe der Limonennitrolanilide nachzuweisen.

Die den Terpennitrolaminen des öfteren erteilte Strukturformel[1]):



nach welcher letztere Körper die Oximidogruppe besitzen, ließ die Aufgabe erfolgreich erscheinen, einige wichtige Stickstoffäther dieser Nitrolamine darzustellen und ihr chemisches Verhalten zu studieren.

a) Benzoylierung des R-d-Limonen-α-nitrolanilides.

Zunächst versuchte ich analog früheren Ester-Darstellungen das α-Anilid vom Fp. 112° nach Schotten-Baumann zu benzoylieren. Jedoch scheiterte dieser Versuch an der Unlöslichkeit des Limonennitrolanilides in Natronlauge, welches Verhalten die Anwesenheit einer Oximidogruppe fraglich erscheinen läßt.

Ich schlug daher folgendes Verfahren ein:

8 g reines und staubtrocknes d-Limonen-α-nitrolanilid (= 2 Mol.) wurden in 50 ccm wasserfreiem Benzol aufgelöst und zu der klaren Flüssigkeit 2,16 g Benzoylchlorid (= 1 Mol.) hinzugefügt. Beim Umschütteln, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg, schied sich alsbald ein pulveriger Niederschlag aus, welcher als das Chlorhydrat des α-Anilides charakterisiert wurde. Die Mutterlauge ließ beim Verdunsten des Benzols einen schwach gelb gefärbten Kristallbrei zurück, welcher an der Saugpumpe abfiltriert und mit wenig kaltem Benzol ausgewaschen wurde. Von diesem Körper soll weiter unten die Rede sein. Die von dem Kristallbrei abgetrennte Mutterlauge stellte ein zähflüssiges gelbliches Öl dar, welches schwachen Carvongeruch besaß und in Alkohollösung linksdrehend war. Es wurde zur Reinigung im Vakuum rektifiziert, wobei es in der Vorlage teilweise zu Kristallblättern erstarrte, die bei 70—71° schmolzen und nach dem Umkristallisieren

[1]) Wallach, Ann. **252**, 113 (1889) und Ann. **270**, 180 (1892).

aus Ligroin rhombische Kristalle vom Fp. 72—73° darstellten. Mit l-Carvoxim zusammengemischt konnte keine Schmelzpunktsdepression beobachtet werden. Das erhaltene Produkt war also l-Carvoxim, was ferner noch durch Darstellung des Benzoylcarvoxims Fp. 96° bestätigt wurde.

Die oben erwähnten Kristallblättchen besaßen nach dem Umkristallisieren aus Benzol schneeweiße Farbe und schmolzen bei 162—163°. In 16%iger Acetonlösung erwiesen sie sich als vollkommen inaktiv. Dieses optische Verhalten ließ vermuten, daß der bei 162—163° schmelzende Körper kein Benzoyläther des α-Anilides sein könne, da sich ein solcher zum mindesten als schwach rechtsdrehend erweisen müßte. Vielmehr wies der Schmelzpunkt, die Unlöslichkeit in Ligroin, wie auch das Aussehen der Kristalle auf Benzanilid hin.

Tatsächlich fand beim Zusammenschmelzen dieses Körpers mit reinem Benzanilid keine Schmelzpunktsdepression statt. Die Reaktion vollzieht sich demnach wie folgende Gleichung zeigt.

$$2\,C_{10}H_{15}\begin{matrix}NOH\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH\cdot C_6H_5\end{matrix} + C_6H_5COCl$$

$$= C_{10}H_{15}\begin{matrix}NOH\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH\cdot C_6H_5\cdot HCl\end{matrix} + C_{10}H_{14}\cdot NOH + C_6H_5NH\cdot CO\cdot C_6H_5.$$

Wie weitere Untersuchungen ergaben, erhielt man — und zwar in bequemerer Reaktion — auch beim Benzoylieren mit Benzoesäureanhydrid in absoluter Benzollösung neben l-Carvoxim und Benzoesäure das bei 163° schmelzende Benzanilid analog der Gleichung:

$$C_{10}H_{15}\begin{matrix}NOH\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH\cdot C_6H_5\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5CO\\ \diagdown\\ O\\ \diagup\\ C_6H_5CO\end{matrix}$$

$$= C_6H_5COOH + C_6H_5NH\cdot CO\cdot C_6H_5 + C_{10}H_{14}\cdot NOH.$$

b) Benzoylierung des R-l-Limonen-β-nitrolanilides.

Bei der Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf eine wasserfreie Benzollösung des β-Anilides Fp. 153° erhielt ich genau dieselben Reaktionsprodukte wie oben.

Von Bedeutung ist, daß auch hierbei das l-α-Carvoxim vom Fp. 72° in den Mutterlaugen nachgewiesen werden konnte, eine Reaktion, welche Übereinstimmung zeigt mit dem Versuch auf Seite 49 und welche wiederum beweist, daß dem α- und β-Anilid des Rechts-Limonens dasselbe l-Carvoxim vom Fp. 72° zugrunde liegt.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Benzoesäureanhydrid auf α- resp. β-Rechtslimonennitrolanilid entstehen also keine Anilidbenzoyläther, sondern es tritt eine Spaltung der Anilide in l-Carvoxim und Benzanilid ein.

c) Acetylierung des R-d-Limonen-α-nitrolanilides.

1 Mol. α-Anilid vom Fp. 112° wurde in wasserfreiem Benzol gelöst und 1 Mol. Essigsäureanhydrid hinzugefügt, wobei Erwärmung eintrat. Nach $^1/_4$stündigem Erhitzen am Rückflußkühler ließ man den Benzol in einer Schale verdunsten. Hierbei schied sich ein Kristallbrei aus, der abgesaugt und durch Umkristallisieren gereinigt wurde. Die Vermutung, daß dieses Produkt Acetanilid darstelle, wurde durch den Schmelzpunkt (115°), die Inaktivität, die Kristallform und durch die Löslichkeit in heißem Wasser vollauf bestätigt. Auch konnte beim Zusammenschmelzen dieses Körpers mit reinem Acetanilid keine Depression des Schmelzpunktes beobachtet werden.

Die abgetrennten zähflüssigen Mutterlaugen waren in Alkohollösung linksdrehend. Durch Ausfrieren gelang es, in diesen öligen Anteilen l-Carvoxim vom Fp. 72° nachzuweisen.

Offenbar vollzieht sich die Bildung von Acetanilid und l-Carvoxim nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{15}\begin{cases}NOH\\NH\cdot C_6H_5\end{cases} + \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\Big\rangle$$

$$= C_{10}H_{14}\cdot NOH + CH_3COOH + C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3.$$

Wie leicht diese Reaktion eintritt, beweist folgender Versuch:

Übergießt man 1 Mol. reines α-Anilid mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid, so beginnt nach wenigen Sekunden eine energische Reaktion, wobei unter heftigem Aufsieden des Anhydrides das

Anilid in Lösung geht. Die nunmehr schwach gelb gefärbte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten Acetanilidkristalle aus, während das Carvoxim von der gebildeten Essigsäure in Lösung gehalten wird.

d) Acetylierung des R-l-Limonen-β-nitrolanilides.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf β-Anilid — sei es ohne Lösungsmittel oder in wasserfreier Benzollösung — vollzieht sich ebenfalls die Bildung von Acetanilid und Carvoxim. Auch hierbei entsteht in Übereinstimmung mit den bisher beobachteten Tatsachen das linksdrehende α-Carvoxim vom Fp. 72°.

Wie diese Experimente zeigen, tritt bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Limonennitrolanilide ebenfalls statt Veresterung eine Spaltung der Anilide in Carvoxim und Acetanilid ein.

Es ist zu erwarten, daß nicht nur die übrigen Limonennitrolamine von Essigsäure- und Benzoesäureanhydrid in Carvoxim und Acet- resp. Benzanilid gespalten werden, sondern daß auch im allgemeinen andere Terpennitrolamine durch obige Reagentien in Nitrosoterpen (resp. Isonitrosoterpen) und Acet- oder Benzanilid verwandelt werden.

Im Gegensatz zu der bisher bekannten Methode, das entsprechende Nitrosoterpen aus dem Nitrolamin durch Erhitzen des letzteren zu gewinnen, welcher Prozeß häufig von Zersetzung und Polymerisation der Substanzen begleitet wird, sind die beiden genannten Reagentien wohl geeignet, in bequemerer Reaktion und ohne jegliche Zersetzung die Spaltung eines Nitrolamines in Nitrosoterpen und organische Base herbeizuführen.

Die Beobachtungen, daß die α- und β-Rechtslimonennitrolanilide beim Erhitzen in die gleichen Produkte nämlich in Anilin und l-Carvoxim zerfallen und daß diese Anilide bei der Einwirkung von Essigsäure- und Benzoesäureanhydrid ebenfalls identische Reaktionsprodukte geben und zwar außer Acet- oder Benzanilid wiederum das l-Carvoxim, machen es möglich, das R-d-Limonen-α-nitrolanilid in das R-l-Limonen-

β-nitrolanilid — oder umgekehrt — überzuführen, eine Reaktion, die bisher noch nicht gelungen war.

Beispielsweise kann die Umwandlung des R-l-Limonen-β-nitrolanilides in das entsprechende α-Anilid in folgenden Reaktionsphasen vollzogen werden.

Man erhitzt dieses β-Anilid im Vakuum auf ca. 150°, wobei es in l-Carvoxim und Anilin zerfällt. Das durch fraktionierte Destillation gewonnene und von Anilin befreite l-Carvoxim verwandelt man nach der Xanthogenatmethode von Tschugaeff[1]) in d-Limonen. Aus letzterem stellt man das Nitrosochlorid dar, das bei der Umsetzung mit Anilin α- und β-Anilid liefert.

Die Umwandlung des β- in das α-Anilid ist also, wie soeben angedeutet, wohl ausführbar; allerdings auf großem Umwege.

In analoger Reaktionsfolge ist es auch möglich, das α- in das entsprechende β-Anilid überzuführen.

4. Versuche, das R-d-Limonen-α-nitrolanilid zu reduzieren.

Um zu erforschen, ob bei der Reaktion der Limonennitrolanilide aus der α- und β-Verbindung identische Körper entstehen, wurde zunächst Rechtslimonen-α-nitrolanilid folgendermaßen reduziert.

15 g reines α-Anilid wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und allmählich 20 g Zinkstaub eingetragen. Es begann sofort lebhafte Wasserstoffentwicklung, die sich mehr und mehr steigerte und eine Temperaturerhöhung hervorrief. Als die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hatte, erwärmte man das Gemisch noch 1 Stunde auf dem Wasserbade. Hierauf wurde der überschüssige Zinkstaub abgesaugt und das Filtrat mit Natronlauge neutralisiert, um das eventuell gebildete Amin in Freiheit zu setzen. Nach dem Erkalten ätherte man aus und ließ die abgetrennte ätherische Schicht verdunsten. Es blieb ein öliges nach Heringslake riechendes Produkt zurück, das nach eintägigem Stehen im Eisschrank wedelartige Kristalle abschied. Diese wurden auf Ton getrocknet und stellten schon

[1]) Berl. Ber. **33**, 735 (1900).

nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol atlasglänzende, rein weiße Wedel dar vom Fp. 156—157°. Dieser Körper ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Mit Mineralsäure, z. B. mit konzentrierter Salzsäure übergossen, geht er schon in der Kälte in Lösung, während er in heißer Natron- oder Kalilauge vollkommen ungelöst bleibt.

Trotzdem dieser Körper infolge seines Kristallisationsvermögens leicht rein zu erhalten ist, mußte wegen der äußerst geringen Ausbeute selbst nach etwas variierten Versuchen von der Fortführung des gefaßten Planes Abstand genommen werden. Daß in dem erhaltenen Körper ein durch Reduktion der NOH-Gruppe des Anilides entstandenes Amin zu vermuten sei, ist wegen der Stabilität dieser Verbindung nicht gut anzunehmen.

5. Darstellung zweier Rechtslimonennitrol-o-toluidide.

Folgende Versuche wurden angestellt, um das Verhalten des Limonennitrosochlorides gegen Homologe des Anilins z. B. gegen o-Toluidin näher zu studieren.

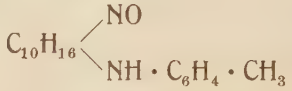
1 Mol. rein weißes d-Limonen-($\alpha+\beta$)-nitrosochlorid wurde in Benzol gelöst und in die blaugrün gefärbte, klare Lösung 2 Mol. o-Toluidin eingetragen.

Sodann erhitzte ich das ganze auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Benzols, wobei sich die Lösung rotbraun färbte und einen Kristallbrei von o-Toluidinchlorhydrat abschied. Hierauf wurde der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat in einer Kristallisierschale mit einigen ccm Ligroin versetzt. Nach Verdunsten des Lösungsmittels kristallisierten die Limonennitroltoluidide in Nadeln aus. Die getrockneten Kristalle behandelte man zur Trennung der α- und β-Base mit kaltem Petroläther, worin die β-Verbindung nur wenig löslich ist.

α-Limonennitroltoluidid.

Nach Umkristallisieren aus Ligroin und zuletzt aus Alkohol schmolzen die Nadeln der α-Base bei 123—124°. Sie sind in den gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich

und lenken die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab. Eine quantitative Stickstoffanalyse bestätigte die Formel



$$C_{10}H_{16}\begin{matrix}NO\\ NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3\end{matrix}$$

0,1191 g Substanz gaben 10,2 ccm Stickstoff bei 16° und 763 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
N 10,29%	9,98%.

β-Limonennitroltoluidid.

Die in kaltem Petroläther schwer lösliche β-Verbindung, welche in bedeutend geringerer Menge entstanden war als die α-Base, wurde aus Alkohol und zuletzt aus Essigäther umkristallisiert. Aus Alkohol schieden sich feine Nadeln aus, während aus Essigäther rechteckige Tafeln herauskamen. Diese Kristalle stellen das β-Limonennitroltoluidid dar. Sie sind in kaltem Petroläther und wenig kaltem Äther fast unlöslich und schmelzen bei 179—180° unter geringer Zersetzung. In Benzollösung erwiesen sie sich als linksdrehend.

Im Gegensatz zu den Nitrolaniliden[1]) sind die α- und β-Toluidide gleich starke oder besser gesagt gleich schwache Basen, wie folgender Versuch zeigte. Je 0,2 g α- und β-Limonennitroltoluidid wurden in je 1 ccm Eisessig aufgelöst und sodann 10 ccm Wasser zu jeder Lösung hinzugegeben. In beiden Fällen entstand ein Niederschlag, der aus dem unveränderten Toluidid bestand. Weder α- noch β-Nitroltoluidid vermochte also ein in Wasser beständiges Acetat zu liefern. Die Tatsache, daß auch nach obiger Reaktion zwei entgegengesetzt drehende Nitrolamine entstehen, spricht dafür, daß auch Homologe des Anilins sich bei der Einwirkung auf Limonennitrosochlorid dem Anilin analog verhalten.

Die bisher dargestellten Limonennitrolamine lassen folgende Gesetzmäßigkeiten[2]) erkennen: die α-Verbindungen, d. h. die-

[1]) Wallach, Ann. **270**, 184 (1892) und Ann. **252**, 113 (1889).
[2]) Wallach, loc. cit.

jenigen Nitrolamine, die im gleichen Sinne drehen wie das ursprüngliche Limonennitrosochlorid, haben

1. einen niedrigeren Schmelzpunkt als die entsprechenden β-Verbindungen, sind
2. in manchen Lösungsmitteln (Petroläther) leicht löslich, in denen die β-Basen fast ungelöst bleiben, besitzen
3. ein größeres und entgegengesetztes Drehungsvermögen als die β-Nitrolamine, und entstehen
4. in überwiegender Menge als die β-Verbindungen.

D. Inaktivierung einiger l-Carvonderivate.

1. Inaktivierung des l-Carvoxims bei höherer Temperatur.

Als man das bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus d-Limonennitrosochlorid erhaltene feste l-Carvoxim der fraktionierten Kristallisation unterwarf, schieden sich beim Erkalten des Alkohols viereckige Tafeln aus, welche den unscharfen Schmelzpunkt 74—75°, oft auch 75—76° besaßen. In Benzollösung ergab dieser Körper die spezifische Drehung

$[\alpha]_D = -35{,}47°$ im Vergleich zu
$[\alpha]_D = -41{,}2°$ für l-Carvoxim, Fp. 72°.

Diese Verminderung der spezifischen Rotation, wie auch die Erhöhung des Schmelzpunktes ließ vermuten, daß sich bei der Destillation des l-Carvoxims ein Teil desselben in i-Carvoxim vom Fp. 93° verwandelt hatte. Zu einem ähnlichen Körper Fp. 74—75° gelangte man, als man l-Carvoxim in Ligroin- oder Alkohollösung eine Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzte oder l-Carvoxim im Ölbad über seinen Schmelzpunkt, d. h. auf ca. 80°, erwärmte. Um die Inaktivierung vollkommen herbeizuführen, wurde eine Lösung von l-Carvoxim in Alkohol 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der in eine Kristallisierschale umgegossenen Lösung schieden sich beim Erkalten viereckige Tafeln aus, die bei 88—90° schmolzen, während die Mutterlauge beim Verdunsten weiter Kristalle ausschied, die den Schmelzpunkt 75—76° aufwiesen. Durch fraktionierte Kristallisation des Körpers vom Fp. 88—90° aus Alkohol, wobei es hauptsächlich darauf ankam, die am schwersten löslichen Anteile zu isolieren, erhielt man schließlich viereckige Tafeln vom Fp. 92—93°. Eine ca. 12%ige Benzollösung dieses Körpers lenkte im 2 dcm-Rohr das polarisierte Licht nur 10 Minuten

nach links ab. Dieser bei 92—93° schmelzende Körper kann somit als inaktiv bezeichnet werden. Er stellt das i-Carvoxim dar, wie folgende Analyse zeigt.

0,2002 g Substanz gaben 14,5 ccm Stickstoff bei 170° und 748 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
8,49% N.	8,23% N.

Zur weiteren Identifizierung wurde aus dem bei 92—93° schmelzenden Körper der Benzoyläther nach Schotten-Baumann dargestellt. Das erhaltene Produkt schmolz nach dem Umkristallisieren bei 105° und war vollkommen inaktiv. Es lag zweifellos das i-Benzoylcarvoxim vor.

Auf diese Inaktivierung des l-Carvoxims bei höherer Temparatur ist wahrscheinlich zurückzuführen, daß in der Literatur als Fp. des l-Carvoxims zuweilen[1]) 74° angegeben ist.

2. Inaktivierung des l-Hydrochlorcarvoxims.

In gleicher Weise, wie sich das l-Carvoxim bei höherer Temperatur inaktiviert, konnte auch das l-Hydrochlorcarvoxim in die inaktive Modifikation durch Erhitzen übergeführt werden.

Zunächst stellte ich l-Hydrochlorcarvoxim nach dem von Goldschmidt-Zürrer angegebenen Verfahren[1]) her. 10 g des reinen l-Hydrochlorcarvoxims vom Fp. 135—136° wurden in Methylalkohol aufgelöst und ca. 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die noch heiße Lösung filtrierte man in eine Kristallisierschale und ließ den Alkohol verdunsten. Schon beim Erkalten schieden sich sechsseitige Tafeln aus, die bei 135—136° schmolzen, also das unveränderte l-Hydrochlorcarvoxim darstellten.

Die abgetrennte Mutterlauge setzte aber beim Eindunsten noch weitere Kristalle ab. Diese besaßen vollkommen anderes Aussehen. Es waren perlmutterglänzende, wedelartige Individuen, die auf Ton getrocknet den Fp. 124—125° aufwiesen

[1]) v. Baeyer, Berl. Ber. **27**, 813 (1894).
[1]) Berl. Ber. **18**, 1732 (1885).

und nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei 126° schmolzen.

Diese Kristalle sind in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich und erwiesen sich in Benzollösung als schwach linksdrehend.

$\alpha = -20$ Minuten $\quad p = 15{,}81\ \%$
L (Benzol) $= 9{,}8408$ g $\quad d = 0{,}8809$
$s = 1{,}8492$ g $\quad l = 1$ dcm $\quad t = 20^0$
$[\alpha]_D = -2{,}39^0$.

Zum Vergleich bestimmte man die spezifische Rotation von l-Hydrochlorcarvoxim in Benzollösung.

$\alpha = -8^0\ 45'$ $\quad p = 11{,}297\ \%$
L (Benzol) $= 24{,}899$ g $\quad d = 0{,}8983$
$s = 3{,}171$ g $\quad l = 2$ dcm $\quad t = 18^0$
$[\alpha]_D = -43{,}11°$.

Der obige Wert $[\alpha]_D = -2{,}39°$, wie auch der Schmelzpunkt 126° deuten darauf hin, daß der betreffende Körper i-Hydrochlorcarvoxim darstellt, welchem aber noch Spuren von l-Hydrochlorcarvoxim beigemengt sind.

Diese Inaktivierung des l-Hydrochlorcarvoxims bei höherer Temperatur scheint die Beobachtung Goldschmidts[1]) zu erklären, daß der Schmelzpunkt des aus heißem Ligroin umkristallisierten l-Hydrochlorcarvoxims bei 132,5° liegt.

Wie ein weiterer Versuch ergab, erhielt ich nach 5stündigem Erhitzen von d-Limonen-($\alpha + \beta$)-nitrosochlorid in Benzollösung neben geringen Mengen von Ammoniumchlorid ein Gemisch von l- und i-Hydrochlorcarvoxim.

Offenbar hat sich auch bei dieser Reaktion das inaktive Produkt erst sekundär durch Erhitzen des aktiven Körpers gebildet.

3. Beständigkeit des l-Benzoylcarvoxims bei höherer Temperatur.

War es mir bisher gelungen, l-Carvoxim, wie auch l-Hydrochlorcarvoxim, d. h. Derivate, welche die Oximidogruppe be-

[1]) Berl. Ber. **20**, 488 u. 2873 (1887); **18**, 1732 u. 2220 (1885) und Wallach, Ann. **270**, 178 (1892).

sitzen, durch Erhitzen inaktivieren zu können, so versuchte ich auch solche Körper, die andere Gruppierungen im Molekül, z. B. keine —N—OH-Gruppe enthalten, auf ihre Inaktivierung bei höherer Temperatur hin näher zu studieren.

Zu diesem Zweck benutzte ich den l-Carvoximbenzoyläther 96°, der bei Darstellung des neuen Benzoylcarvoxims in genügender Menge entstanden war. Reine Kristalle dieses Körpers wurden in Ligroin- als auch in Alkohollösung 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung schied nach dem Erkalten Kristalle vom Fp. 96° aus. Weiterhin erhitzte ich eine alkoholische Lösung dieses Benzoyläthers 6 Stunden am Rückflußkühler und zugleich eine andere Probe dieses Körpers im Ölbade 4 Stunden lang auf ca. 100°. Auch diese beiden Versuche konnten nur bestätigen, daß der bei 96° schmelzende Benzoyläther fast vollkommen intakt geblieben war. Nur die im Ölbad erhitzte Probe hatte sich infolge geringer Zersetzung gebräunt.

4. Beständigkeit des neu dargestellten l-Phtalylcarvoxims bei höherer Temperatur.

Um ein weiteres Derivat mit keiner —NOH-Gruppe auf die Inaktivierung hin zu untersuchen, benutzte ich den Phtalyläther des l-Carvoxims, der von mir wie folgt dargestellt wurde.

5 g l-Carvoxim, Fp. 72°, (= 2 Mol.) werden in warmer Natronlauge gelöst und zu der klaren Lösung 3,4 g Phtalylchlorid (= 1 Mol.) zugesetzt. Unter beständigem Umschütteln steigt die Temperatur von selbst bis auf ca. 80°.

Sodann kühlt man das Gemisch in Eiswasser ab, wobei sich ein rein weißer, flockiger Niederschlag abscheidet. Dieser wird abfiltriert und mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen. Er stellt alsdann eine zähe, gummiartige Masse dar, die sich selbst auf porösem Tonteller nicht weiter trocknen läßt. Man kristallisiert diese Masse aus heißem Alkohol um und erhält nach dem Erkalten rosettenförmig angeordnete Nadeln, die bei 112—113° unter Zersetzung schmelzen. Dieser Körper wurde noch zweimal aus wässrigem Aceton umkristallisiert, wobei man sternförmige Aggregate glasglänzender Nadeln oder

Blättchen erhielt, die ohne Zersetzung bei 121° schmolzen. In allen gebräuchlichen organischen Solventien sind diese Kristalle leicht löslich. Wie zu erwarten, lenkte dieses neue Phtalylcarvoxim die Ebene des polarisierten Lichtes nach links ab.

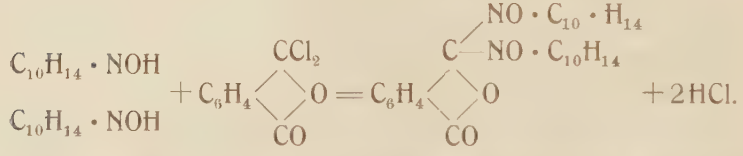
Von dem analysenreinen Material wurden folgende Verbrennungen ausgeführt.

0,1803 g Substanz gaben 0,4820 g CO_2 und 0,1128 g H_2O.
0,1302 „ „ „ 6,7 ccm Stickstoff bei 16° und 762 mm Druck.
0,1356 „ „ „ 6,85 ccm Stickstoff bei 18° und 762 mm Druck.

Berechnet für $C_{28}H_{32}N_2O_4$:		Gefunden: I.	II.	III.
C	73,04 %	72,91 %	—	—
H	6,96 %	6,99 %	—	—
N	6,09 %	—	5,97 %	5,82 %

Die analysierte Substanz stellt somit den linksdrehenden Dicarvoximphtalyläther dar.

Seine Bildung vollzieht sich nach der Gleichung:



Die spezifische Drehung wurde in Benzollösung bestimmt.

$\alpha = -6° 25'$ $\quad p = 4{,}497\ \%$
L (Benzol) = 21,5766 g $\quad d = 0{,}8911$
s = 1,0160 g $\quad l = 2$ dcm $\quad t = 19°$.
$[\alpha]_D = -80{,}26°$.

Das neue l-Phtalylcarvoxim ist also ziemlich stark linksdrehend.

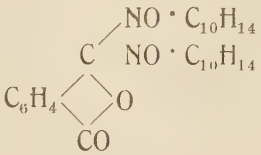
2 g des reinen bei 121° schmelzenden Phtalyläthers wurden nun im Ölbad ohne Lösungsmittel und 1 g der Substanz in Benzollösung am Rückflußkühler 4 Stunden lang erhitzt. Nach dem Umkristallisieren zeigten beide Proben den Fp. 121°, ein

Zeichen, daß dieses Phtalylcarvoxim analog dem Benzoylcarvoxim in der Wärme nicht inaktiviert wird.

Der zum Vergleich wie folgt neu dargestellte i-Carvoximphtalyläther schmilzt bei 130°.

5. Darstellung des neuen i-Carvoximphtalyläthers.

3 g i-Carvoxim, Fp. 93° (= 2 Mol.) — durch Mischen gleicher Teile von d- und l-Carvoxim dargestellt — wurden in heißer Natronlauge aufgelöst und zu der etwas abgekühlten Lösung 2 g Phtalylchlorid (= 1 Mol.) hinzugegeben. Nach beständigem Umschütteln, wobei man das sich spontan erwärmende Reaktionsgemisch mit Eiswasser abkühlt, scheiden sich weiße Flocken ab, die abfiltriert eine dem aktiven Phtalylcarvoxim ähnliche zähe Masse darstellen. Letztere wird aus heißem Alkohol und zuletzt zweimal aus wässrigem Aceton umkristallisiert, wobei man sternförmige Aggregate erhält, die bei 130° ohne Zersetzung schmelzen. In 20%iger Benzollösung erwies sich dieser Körper als inaktiv. Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas bestätigte die Formel



0,1266 g Substanz gaben 6,94 ccm Stickstoff bei 17° und 760 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
N 6,09%	6,33%.

6. Theoretische Betrachtungen.

Die Inaktivierung der genannten Carvonderivate bei höherer Temperatur gegenüber der Stabilität des l-Benzoylcarvoxims und l-Phtalylcarvoxims beim Erhitzen läßt folgende Schlußfolgerungen zu.

l-Carvoxim und l-Hydrochlorcarvoxim besitzen die Oximidogruppe –N · OH, die sowohl durch Darstellung des Benzoyl- und Methyläthers, als auch durch Darstellung des Natrium-

salzes nachgewiesen worden ist. In dieser Oximidogruppe ist also das Wasserstoffatom frei beweglich und durch Radikale ersetzbar. Möglicherweise ist die Inaktivierung oben genannter Carvonderivate auf die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms zurückzuführen.

Für den Übergang einer aktiven Verbindung in die inaktive Modifikation, eine Eigenschaft, welche überdies viele aktive Substanzen gemeinsam haben, ist nämlich erforderlich, daß der aktive Körper zur Hälfte seiner Menge in sein optisch Isomeres gespalten wird. Die Spaltung aber — Racemisierung genannt — ist nur denkbar, wenn bewegliche Atomgruppen vorhanden sind, welche — wie bei der Bildung der Traubensäure aus Linksweinsäure — ihren Platz wechseln. Mit der Spaltung der vorhandenen aktiven Verbindung in l- und d-Modifikation treten zugleich zwei Moleküle l- und d-Verbindung zu einem inaktiven Körper zusammen, wie es folgendes Schema veranschaulichen möge

$$\overline{|\overset{+}{R}—N \cdot OH \quad HO \cdot N—\overset{-}{R}|}$$

Die Annahme, die Inaktivierung der beiden genannten Carvonderivate beruhe auf der Beweglichkeit des Wasserstoffatoms der Oximidogruppe, steht im Einklang mit der Beobachtung, daß l-Benzoyl- und l-Phtalylcarvoxim, in welchen Körpern die Oximidogruppe festgelegt ist (z. B. als $—N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$), bei höherer Temperatur nicht in die inaktive Modifikation übergehen.

Wie sich aber dieser Vorgang in einer solch komplizierten Molekel strukturell vollzieht, dafür läßt sich ebensowenig eine Formel aufstellen, wie für den Übergang des Limonens in Dipenten bei höherer Temperatur, eine Reaktion, die ein passendes Analogon zu obiger Inaktivierung ist.

7. Darstellung des inaktiven Carvoximacetyläthers.

Nach Goldschmidt[1]) entsteht aus dem aktiven Carvoxim vom Fp. 72° beim Acetylieren in absolut ätherischer Lösung ein öliges Acetylcarvoxim vom Kp. 112—113° bei 15 mm Druck.

[1]) Berl. Ber. **17**, 2073 (1884).

Da das i-Carvoxim 21° höher schmilzt als die aktiven Komponenten, lag die Vermutung nahe, aus dem i-Carvoxim ein festes, wahrscheinlich sehr niedrig schmelzendes Acetylprodukt zu erhalten.

5 g i-Carvoxim Fp. 93° werden in wasserfreiem Benzol gelöst und zu der Lösung 5 g Acetylchlorid hinzugefügt. Nach gelindem Erwärmen beginnt unter Chlorwasserstoffentwicklung und Temperaturerhöhung die Reaktion, nach welcher man das Gemisch in eine Kristallisierschale gießt und den Benzol im Eisschrank verdunsten läßt. Es scheidet sich ein Öl aus, das von Kristallen durchsetzt ist und in der Kälte vollkommen zu einem Kristallbrei erstarrt. Dieser wird auf Ton getrocknet und mehrmals aus Ligroin umkristallisiert. Dieses i-Acetylcarvoxim schmilzt bei **55—56°** und bildet bis 2 cm lange Nadeln, die in allen organischen Solventien sehr leicht löslich sind und schon durch mehrmaliges Umkristallisieren aus warmen wasserhaltigen Lösungsmitteln verseift werden, was sich an der Erhöhung des Schmelzpunktes bemerkbar macht.

In Ligroinlösung erwies sich dieses neue Acetylprodukt als vollkommen inaktiv.

Analysen.

0,1708 g Substanz gaben 10,39 ccm Stickstoff bei 20° und 748 mm Druck.

0,1409 g Substanz gaben 8,66 ccm Stickstoff bei 19° und 751 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{10}H_{14} \cdot NO \cdot CO \cdot CH_3$:	I.	II.
N 6,76%.	6,81%.	6,95%.

Diese Zahlen stimmen gut auf einen Carvoximacetyläther von der Formel $C_{10}H_{14} \cdot NO \cdot CO \cdot CH_3$.

Schon nach $^1/_4$stündigem Erwärmen mit wässrigem Alkohol wird dieser Acetyläther zu i-Carvoxim verseift.

E. Über Rechts-Carvon.

1. Fraktionierte Vakuumdestillation von chemisch reinem d-Carvon aus Kümmelöl.

Wenn man nach Wallach[1]) d-Carvon oximiert, so entstehen neben guter Ausbeute an festem d-Carvoxim, Fp. 72°, stets kleine Mengen einer öligen Verbindung.

Daß in diesem Öl vielleicht das neue β-Carvoxim neben etwas α-Carvoxim enthalten sein könne und letzteres am Auskristallisieren hindere, worauf möglicherweise die unbefriedigenden Resultate[2]) bei quantitativen Bestimmungen von Carvon zurückzuführen seien, gab den Anlaß zu folgenden Untersuchungen.

Chemisch reines d-Carvon, von der Firma „Schimmel & Co." bezogen, welches folgende physikalischen Eigenschaften

$$\alpha_{10\,mm} = +58^0\,40'\text{ bei }16^0; \qquad d_{19} = 0{,}9638$$
$$[\alpha]_D = +60{,}8^0$$

hatte, wurde im Vakuum fraktioniert.

Fraktionstabelle.

Fraktion	Druck in mm	Siedepunkt	Drehung im 1 dcm-Rohr	Spezif. Gewicht d_{19^0}	Menge g
1	15	107—109°	+60° 6′	0,9623	20
2	15	109—111°	+58° 21′	0,9628	40
3	15	111°	+58° 30′	0,9630	50
4	15	111°	+58° 44′	0,9642	40
5	15	111°	+58° 25′	0,9645	50

[1]) Ann. 275, 118 (1893) und Ann. 277, 133 (1893).

[2]) Berichte von Schimmel & Co., Oktober 1899, p. 33 und Berichte von Schimmel & Co., Oktober 1901, p. 98.

2. Oximierung einzelner Fraktionen.

Nach dem bekannten Wallachschen Verfahren[1]) wurden die 1., 3. und 5. Fraktion oximiert.

Aus 20 g Öl der ersten Fraktion erhielt ich nach dieser Methode nur 5 g festes d-Carvoxim (= 25 %) neben ca. 9 g eines dickflüssigen Öles. Außerdem wurden dem milchigtrüben, alkoholisch-alkalischen Filtrat weitere 1,6 g eines zähflüssigen Öles durch Ausschütteln mit Äther entzogen. Diese öligen Produkte schieden nach dem Trocknen mit geglühter Pottasche in der Kälte verfilzte Kristallbüschel aus, die aber auf keine Weise gereinigt werden konnten.

20 g der 3. Fraktion lieferten beim Oximieren 11 g festes Carvoxim (= 55 %), während durch Ausäthern 4 g dickflüssiges Öl erhalten wurden.

Aus 50 g Carvon der fünften Fraktion wurden 40,5 g festes d-Carvoxim (= 81 %) und 3,8 g flüssiges Produkt gewonnen.

Wie diese Versuche erkennen lassen, wächst die Ausbeute an festem Carvoxim mit zunehmendem spezifischen Gewicht.

Das bei diesen Reaktionen erhaltene und umkristallisierte d-Carvoxim schmolz scharf bei 72°.

Die erhaltenen öligen Anteile wurden, da sie nur äußerst wenig Kristalle ausschieden, die sich noch dazu nicht reinigen ließen, zusammengegossen und der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Unter 10 mm Druck begann dieses Öl bei 142° nahezu farblos überzudestillieren. Bei 144° wechselte man die Vorlage. Es ging alsbald ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das schon im Ansatzrohr des Destillierkölbchens zu einer kristallinischen Masse erstarrte, so daß die Destillation unterbrochen werden mußte. Nachdem man das Ansatzrohr des Destillierkölbchens durch heißes Wasser mittels Glasmantels von außen erwärmt hatte, wurde die Vakuumdestillation fortgesetzt, bis ein braun gefärbtes Öl überzugehen begann.

[1]) Ann. **275**, 118 (1893).

Fraktionstabelle.

Fraktion	Druck in mm	Siedetemperatur
1	10	142—144°
2	10	144—146°
3	10	147—149°

Nach einigem Stehen hatte auch die erste Fraktion Kristalle ausgeschieden, welche nach dem Absaugen aus Alkohol umkristallisiert bei 71—72° schmolzen und rechtsdrehend waren. Die öligen Mutterlaugen wurden in eine Kältemischung gebracht, worin sie von neuem Kristalle abschieden.

Die 2. und 3. Fraktion, die fast vollkommen zu einer teigartigen Masse erstarrt waren, wurden von den Kristallen an der Saugpumpe befreit und alsdann ebenfalls von einer Kältemischung umgeben. Auch die hierbei durch Absaugen gewonnenen Kristalle schmolzen bei 70—71° und waren rechtsdrehend. Sie stellen zweifellos das d-Carvoxim vom Fp. 72° dar.

Das nach Absaugen der Kristalle aus den 3 Fraktionen erhaltene klare Öl (nur noch 2 g) wurde, da es selbst in der Kälte keine Kristalle mehr abschied, nach Schotten-Baumann benzoyliert. Hierbei konnte trotz sorgfältiger fraktionierter Kristallisation nur der d-Carvoximbenzoyläther vom Fp. 96° erhalten werden, während der erwartete Carvoximbenzoyläther Fp. 76—77° nicht in Spuren vorzufinden war.

Genau wie soeben beschrieben wurden weitere 200 g chemisch reines d-Carvon, welches diesmal von der Firma Heine & Co. bezogen war, fraktioniert und die einzelnen Fraktionen sodann in Carvoxim übergeführt.

Dieses d-Carvon unterschied sich von der Sendung I nur wenig: $\alpha_{10\,mm} = +59^0\ 12'$ bei 18^0; $d_{20^0} = 0{,}9631$;
$[\alpha]_D = +61{,}47^0$.

Fraktionstabelle.

Fraktion	Druck in mm	Siedepunkt	Drehungswinkel (im 1 dcm-Rohr)
1	25	118—120°	+59° 48′
2	24	120°	+59° 45′
3	24	120—121°	+59° 45′
4	24	121°	+59° 45′

Bei dem Oximieren vorstehender Fraktionen nach der oben angewandten Methode konnte auch hierbei trotz des fast übereinstimmenden Drehungswinkels die Beobachtung gemacht werden, daß die 1. Fraktion eine größere Menge der oben beschriebenen Verbindung lieferte als die zuletzt übergehenden Anteile.

Aber auch aus diesem Öl konnte nur das d-α-Carvoxim vom Fp. 72° erhalten werden.

Die bei der Darstellung von Carvoxim aus d-Carvon nach Wallachs Vorschrift nebenher entstehende „ölige Verbindung" besteht also, wie experimentell bewiesen wurde, fast ausschließlich aus d-Carvoxim, welches durch geringe Verunreinigungen am Auskristallisieren gehindert wird.

Hatten diese Untersuchungen nach der Richtung hin, daß das neue β-Carvoxim Fp. 58° in der beim Oximieren neben d-Carvoxim entstehenden öligen Verbindung enthalten sei, nicht den geringsten Erfolg gezeitigt, so lehren sie uns doch, daß bei quantitativen Bestimmungen des d-Carvons nicht allein das feste Carvoxim in Rechnung zu ziehen ist, sondern daß auch die Menge des durch Ausäthern der Mutterlaugen erhaltenen flüssigen Carvoxims nicht unberücksichtigt bleiben darf. —

Dies ist für die quantitative Bestimmung des Carvons in ätherischen Ölen umsomehr erforderlich, als beim Oximieren solcher Öle die Menge an flüssigem Carvoxim bedeutend größer ist — da die im ätherischen Öl enthaltenen anderen Körper die kristallinische Ausscheidung des d-Carvoxims erschweren — als bei obigen Versuchen, bei denen chemisch reines d-Carvon oximiert wurde.

II. Untersuchungen in der Sesquiterpenreihe: über Copaivabalsamöl.

A. Kurze historische Übersicht.

Das Copaivabalsamöl, welches aus Copaivabalsam durch Wasserdampfdestillation in ca. 50—60 % iger Ausbeute (je nach der Art des Balsams) erhalten wird, wurde zum erstenmal 1833 auf seine Bestandteile hin näher untersucht und zwar von Bianchet[1]). Dieser Forscher gewann aus dem Öl ein festes Chlorhydrat vom Fp. 54°, für welches er die Formel $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HCl$ ermittelte. Diese Zusammensetzung wurde 1840 von Souberain und Capitaine[2]) bestätigt, der Schmelzpunkt aber zu 77° gefunden. Durch Erhitzen des Chlorhydrates versuchten sie, den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff zu isolieren, welcher aber bei der hohen Temperatur zerstört wurde. Vom Copaivaöl selbst geben sie an, daß es „die Strahlen des polarisierten Lichtes nach links ablenke, aber schwächer als Terpentinöl".

Posselt[1]) (1849) stellte für die Zusammensetzung des Paracopaivabalsamöles die Formel C_5H_8 auf und fand den Siedepunkt zu 252°, das spez. Gewicht zu 0,910.

Im Jahre 1868 suchte Strauß[2]) die Zusammensetzung des Copaivaöles zu ermitteln. Die Analysen stimmten auf die Formel C_5H_8, während die Dampfdichte der Formel $C_{20}H_{32}$ entsprechend gefunden wurde.

Brix[3]) (1882) einerseits und Levy und Engländer[4]) (1887) andrerseits geben in Übereinstimmung mit Strauß die Dampfdichte der Formel $C_{20}H_{32}$ entsprechend an.

---

[1]) Ann. **69,** 67 (1849).
[2]) Ann. **148,** 148 (1868).
[3]) Monatshefte f. Chem., **2,** 507.
[4]) Ann. **242,** 189 (1887).

Erst Wallach[1]) identifizierte 1892 den in der zwischen 250—270° siedenden Fraktion des Copaivaöles enthaltenen Kohlenwasserstoff als „Caryophyllen“ durch Darstellung des Caryophyllenalkoholes $C_{15}H_{26} \cdot O$ und des Nitrosochlorides $C_{15}H_{24} \cdot NOCl$.

1893 untersuchte Umney[2]) ein afrikanisches Copaivabalsamöl, welches in seinen physikalischen Eigenschaften von den anderen Copaivaölen abwich. Aus den bei 264° siedenden Anteilen ($\alpha_{200\,mm} = +20°\,42'$) konnte er weder den für Caryophyllen charakteristischen Alkohol noch das Nitrosochlorid oder ein festes Chlorhydrat erhalten.

---

[1]) Ann. **271,** 294 (1892).

[2]) Pharm. Journ. **53,** 215 (1894).

B. Eigene Versuche.

Zur Untersuchung wurde Copaivabalsamöl von der Firma „Schimmel & Co." bezogen. Dieses Öl hatte das spezifische Gewicht $d_{19,5} = 0{,}9003$ und drehte im 1 dcm-Rohr 14° 55′ nach links.

Zunächst wurden 500 g mit Wasserdampf überdestilliert. Das Öl hatte nach dieser Operation seine physikalischen Eigenschaften nur wenig geändert.

$$d_{21} = 0{,}9007$$
$$\alpha_{10\ mm} = -14^{0}\ 44'.$$

1. Fraktionierte Destillation des Öles im Vakuum.

Diese 500 g wurden in zwei Portionen im Vakuum sorgfältig fraktioniert, die einzelnen Fraktionen im 1 dcm-Rohr polarisiert. Ungefähr gleich stark drehende Anteile wurden zusammengegossen und wiederum der fraktionierten Destillation unterworfen, so daß man nach achtmaligem Destillieren folgende Fraktionen erhielt.

Fraktion	Druck in mm	Siedepunkt	Drehungswinkel im 1 dcm-Rohr
1	16	125—128°	—11° 18′
2	15	128—129°	—12° 16′
3	15	129—132°	—14° 28′
4	15	132—135°	—16° 31′
5	15	135,5—137°	—17° 36′
6	15	137—140°	—19° 55′
7	15	140—145°	—22° 35′

Bevor das Öl durch Destillation über metallisches Natrium von Wasser und sauerstoffhaltigen Substanzen vollkommen befreit werden konnte, wurden von den einzelnen Fraktionen C- und H-Bestimmungen gemacht.

1. 0,3305 g Öl gaben 1,0547 g CO_2 und 0,3460 g H_2O
2. 0,1310 „ „ „ 0,4174 „ „ „ 0,1276 „ „
3. 0,1460 „ „ „ 0,4695 „ „ „ 0,1545 „ „
4. 0,1370 „ „ „ 0,4370 „ „ „ 0,1410 „ „
5. 0,1406 „ „ „ 0,4495 „ „ „ 0,1474 „ „
6. 0,1395 „ „ „ 0,4460 „ „ „ 0,1460 „ „
7. 0,1590 „ „ „ 0,4880 „ „ „ 0,1650 „ „

Berechnet für	Gefunden						
$C_{15}H_{24}$:	I	II	III	IV	V	VI	VII
88,15	86,95	86,90	87,70	86,99	87,20	87,19	83,71 % C.
11,85	11,71	10,89	11,84	11,51	11,73	11,71	11,61 % H.

Die erhaltenen Resultate stimmen infolge des Wassergehaltes des Öles nicht vollkommen mit den für $C_{15}H_{24}$ berechneten Werten überein. Der Kohlenstoffgehalt der 7. Fraktion wird durch den Sauerstoffgehalt der ohne Zweifel noch anwesenden Harzsäuren[1]) bedeutend vermindert. Jedenfalls weisen die Analysenwerte bei den übrigen sechs Fraktionen auf Sesquiterpenkohlenwasserstoffe hin.

Um noch niedriger als —11° 18′ drehende Anteile zu erhalten, wurden weitere 500 g Copaivabalsamöl ($\alpha_{10\,mm}$ 14° 57′) mit Wasserdampf destillert und wiederum im Vakuum über Natrium fraktioniert. Fraktionen, welche in bezug auf die Drehung mit solchen der im vorhergehenden angeführten Tabelle Übereinstimmung zeigten, wurden mit denselben vereinigt und sodann wiederum im Vakuum fraktioniert. Nach achtmaligem Fraktionieren erhielt man folgende Anteile.

Fraktion	Druck in mm	Siedepunkt	Drehung im 1 dcm-Rohr	Menge ccm	Ausbeute[2]) an Nitrosochlorid
1	16	122—126°	—10° 5′	30	—
2	15	124,5—126°	—11° 30′	90	—
3	14	125—126°	—12° 26′	65	—
4	14	126—128°	—14° 43′	65	2 %
5	14	128—132°	—15° 25′	100	2 %
6	14	132—135°	—17° 43′	80	5 %
7	15	136,5—138°	-19° 38′	65	1,5 %
8	14	138—140°	—22° 2′	65	0,5 %

[1] Strauß, Ann. **148**, 148 (1868).

[2]) Vergleiche die Ausführungen auf folgender Seite.

Zur Orientierung, ob bi- und tricyklische Kohlenwasserstoffe zugleich im Copaivaöl enthalten seien, bestimmte man mit Hilfe eines Pulfrichschen Refraktometers den Brechungsexponenten und berechnete daraus unter Anwendung der Lorenz-Lorentzschen Formel die Molekularrefraktion der 1., 4. und 8. Fraktion.

Fraktion	Brechungsexponent	Molekularrefraktion	Dichte bei 17,5°
1	1,49089	65,83	0,8973
4	1,49627	66,34	0,8988
8	1,49787	66,798	0,8950

Molekularrefraktion berechnet für: $C_{15}H_{24}$.

Kettenförmig	Monocyklisch	Bicyklisch	Tricyklisch	Tetracyklisch
69,57	67,76	66,15	64,45	62,74

Wie aus vorstehender Tabelle zu ersehen, besteht das Copaivabalsamöl wohl nur aus bicyklischen Sesquiterpenen.

2. Anlagerung von Nitrosylchlorid und Salpetrigsäureanhydrid an die einzelnen Fraktionen.

Um zu erforschen, in welchen Fraktionen das „Caryophyllen“ enthalten sei, welches Wallach[1]) im Copaivaöl durch Darstellung des Nitrosochlorids und des Caryophyllenalkohols charakterisiert hatte, lagerte man an die einzelnen Fraktionen Nitrosylchlorid in der bekannten Weise[2]) an.

Die ersten drei Fraktionen lieferten nicht die geringste Ausbeute an Nitrosochlorid; auch nicht nach längerem Stehen (vergl. Tabelle). 5 ccm der vierten Fraktion gaben 0,1 g Ausbeute, d. h. ca. 2%. Die 5. Fraktion gab die gleiche Menge. Die 6. Fraktion lieferte auf 5 ccm Öl 0,2 g Nitrosochlorid, d. h. ca. 5%. Die 7. und 8. Fraktion gaben geringere Ausbeuten. Das so erhaltene Caryophyllennitrosochlorid schmolz unter Zersetzung bei 160—162°.

[1]) Ann. **271**, 294 (1892).

[2]) Pharmaceutical Archives **2**, 273—293 (1899); E. Kremers und O. Schreiner.

Bei der Anlagerung von Salpetrigsäureanhydrid nach der Methode von Kremers und Schreiner[1]) lieferte nicht eine der acht Fraktionen die geringste Ausbeute an blauem Caryophyllennitrosit[2]), nur eine vorübergehende Blaufärbung des Reaktionsgemisches war zu beobachten.

Einige zusammenfassende Bemerkungen.

1. Im Hinblick auf die Analysenwerte der einzelnen Fraktionen können sauerstoffhaltige Bestandteile im Copaivabalsamöl nicht enthalten sein; es setzt sich vielmehr aus Sesquiterpenkohlenwasserstoffen zusammen.

2. Von letzteren konnten nur bicyklische Sesquiterpene nachgewiesen werden.

3. Das von Wallach im Copaivaöl entdeckte „Caryophyllen“ wurde durch Darstellung des Nitrosochlorides als α-Caryophyllen charakterisiert.

4. Trotzdem bei der Anlagerung von N_2O_3 an die einzelnen Fraktionen nicht die geringste Ausbeute an blauem Nitrosit erhalten wurde, ist die Abwesenheit von β-Caryophyllen nicht ganz sicher erwiesen, da geringe Mengen von eventuell vorhandenem γ-Caryophyllen die kristallinische Ausscheidung des blauen Nitrosits verhindern können.

---

[1]) Pharm. Archives **2**, 283 (1899) und Monographie, p. 73.

[2]) Bezüglich der Isomeren im „Caryophyllen“, der Ausbeuten an Nitrosochlorid und Nitrosit vergl. Deußen, Ann. **359**, 246 (1908).

Zusammenfassung.

1. Das Rechtslimonen aus Kümmelöl durch fraktionierte Wasserdampfdestillation zu zerlegen, scheiterte an der Inaktivierbarkeit dieses Terpens schon bei einer Temperatur von 100°.

2. Bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus d-Limonen-($\alpha+\beta$)-nitrosochlorid mit Natriummethylat (oder Natriumäthylat) wurde neben festem l-Carvoxim ein Öl gewonnen, aus welchem durch Benzoylieren zwei verschiedene Benzoyläther dargestellt werden:

a) ein α-Benzoylcarvoxim, Fp. 96° $[\alpha]_D$ (Benzol) = — 11,04°
b) ein β-Benzoylcarvoxim, Fp. 77° $[\alpha]_D$ (Benzol) = + 75,3°.

3. Das bekannte α-Benzoylcarvoxim, Fp. 96°, lieferte beim Verseifen α-Carvoxim, Fp. 72°, das neue β-Benzoylcarvoxim, Fp. 77°, ein neues, durch seine Leichtlöslichkeit ausgezeichnetes β-Carvoxim, Fp. 58° $[\alpha]_D$ (Benzol) = + 68,3°.

4. α- und β-d-Limonennitrosochlorid gaben bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff neben l-Carvoxim das gleiche β-Carvoxim.

5. Der l-α-Carvoximbenzoyläther, Fp. 96°, lieferte beim Bromieren ein neues rechtsdrehendes Tetrabromid, Fp. 135 bis 136°, $[\alpha]_D$ (Benzol) = + 25,97°.

In analoger Weise konnte aus dem d-α-Carvoximbenzoyläther ein neues linksdrehendes Tetrabromid gewonnen werden. Fp. 135—136° $[\alpha]_D$ (Benzol) = — 25,51°.

Beide Tetrabromcarvoximbenzoyläther zeichnen sich durch ihr Kristallisationsvermögen aus.

6. Durch Vereinigung des neuen d- und l-Benzoyltetrabromcarvoxims resultierte das entsprechende i-Benzoyltetrabromcarvoxim, Fp. 138°.

7. Das neu dargestellte β-Benzoylcarvoxim nimmt ebenfalls vier Atome Brom auf. Ein festes Bromierungsprodukt konnte bis jetzt nicht erhalten werden.

8. Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf l-Limonen-(α+β)-nitrosochlorid wurde neben d-Carvoxim ein Öl gewonnen, das beim Benzoylieren ebenfalls zwei verschiedene Carvoximbenzoyläther lieferte:

a) ein d-Benzoylcarvoxim, Fp. 96° $[\alpha]_D$ (Chloroform) = +26,47°

b) ein l-Benzoylcarvoxim, Fp. 77° $[\alpha]_D$ (Benzol) = —73,58°.

9. Durch Mischen gleicher Teile l-β-Benzoylcarvoxims und d-β-Benzoylcarvoxims wurde das i-β-Benzoylcarvoxim, Fp. 55—56°, erhalten.

10. Das l-β-Benzoylcarvoxim gab bei der Verseifung das zugrunde liegende l-β-Carvoxim, Fp. 58°.

11. Die β-Carvoxime wie auch ihre Benzoyläther wurden als optische Antipoden erkannt.

12. Beim Erhitzen zerfallen α- und β-Rechtslimonennitrolanilid in die gleichen Produkte: in l-Carvoxim Fp. 72° und Anilin.

Das l-Carvoxim kann hierbei nur durch Überdestillieren im Vakuum erhalten werden.

13. Bei der Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf d-Limonen-α-nitrolanilid entsteht neben Benzanilid l-Carvoxim, Fp. 72°.

Dasselbe Verhalten zeigt d-Limonen-β-nitrolanilid.

14. Essigsäureanhydrid gibt mit α- wie auch mit β-Rechtslimonennitrolanilid Acetanilid und l-Carvoxim.

15. Die Tatsache, daß aus α- und β-Limonennitrolaniliden beim Erhitzen wie auch bei der Acetylierung und Benzoylierung unter anderem dasselbe Carvoxim entsteht, macht es möglich, α- und β-Anilide ineinander überzuführen, was bisher noch nicht gelungen war.

16. Durch Umsetzung des d-Limonen-(α+β)-nitrosochlorides mit o-Toluidin konnte ein rechtsdrehendes α-Toluidid Fp. 123—124° und ein linksdrehendes β-Toluidid, Fp. 179—180°, erhalten werden.

17. l-Carvoxim Fp. 72° und l-Hydrochlorcarvoxim, Fp. 135,5°, gehen bei höherer Temperatur in die entsprechende inaktive

Modifikation über. Dagegen werden l-Benzoylcarvoxim, Fp. 96°, und das neu dargestellte l-Phtalylcarvoxim, Fp. 120—121°, $[\alpha]_D$ (Benzol) = —80,3° bei höherer Temperatur nicht inaktiviert.

18. Neu dargestellt wurden ferner:

i-Carvoximphtalyläther Fp. 130°,
i-Carvoximacetyläther Fp. 55—56°.

19. In den beim Oximieren von d-Carvon nebenher entstehenden öligen Anteilen konnte nur d-α-Carvoxim nachgewiesen werden.

20. Das Copaivabalsamöl enthält im wesentlichen Terpenkohlenwasserstoffe, und zwar nur bicyklische Sesquiterpene.

21. Experimentell nachgewiesen wurde nur das α-Caryophyllen, während β- und γ-Caryophyllen entweder gar nicht oder nur in geringer Menge vorhanden zu sein scheinen.

Vita.

Ich, Alfred Hahn, evang.-lutherischer Konfession, wurde am 10. Januar 1887 zu Sommerfeld geboren. Ostern 1904 bestand ich die Reifeprüfung an der I. Realschule zu Leipzig. Hierauf trat ich in die Schustersche Privatschule zu Leipzig ein und begann Ostern 1905 meine chemischen Studien an hiesiger Universität. Nach bestandenem Maturitätsexamen am Bornaer Realgymnasium Ostern 1907 setzte ich meine Studien in Chemie, Physik und Geologie in Göttingen und sodann in Leipzig fort.